

Metallische Nanopartikel in Lithiumniobat für plasmonische Anwendungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Steffen Wolf

geboren am 17.08.1984 in Salzwedel

Gutachter:

1. Prof. Dr. Carsten Ronning, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Hans Hofsäss, Georg-August-Universität Göttingen
3. Prof. Dr. Jan Meijer, Universität Leipzig

Tag der Disputation: 10.02.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Lithiumniobat	7
2.2	Lithiumtriniobat	8
2.3	Partikelplasmonen	10
2.4	Dielektrische Funktion metallische Nanopartikel	12
2.5	Mie-Theorie	13
2.6	Ionenstrahlsynthese von Nanopartikeln	18
2.7	Elongation von Nanopartikeln durch Ionenspuren	19
2.8	Optische Eigenschaften elongierter Nanopartikel	23
3	Simulation der Extinktionsspektren metallischer Nanopartikel	25
3.1	Berechnung der SPR sphärischer Nanopartikel im Rahmen der Mie-Theorie . .	25
3.1.1	Grundlagen der Berechnung	25
3.1.2	Ergebnisse für Silbernanopartikel	27
3.1.3	Ergebnisse für Goldnanopartikel	30
3.2	Simulation der SPR elongierter Silbernanopartikel mit COMSOL	31
4	Experimentelles Vorgehen	36
4.1	Ionenstrahlsynthese	36
4.2	Ausheilmethoden	37
4.3	Charakterisierungsverfahren	39
4.4	Hochenergiebestrahlung	42
5	Silbernanopartikel in Lithiumniobat	45
5.1	Eigenschaften der Partikel und ihrer Umgebung nach der Implantation	45
5.1.1	Größenverteilung der Nanopartikel	45
5.1.2	Strukturelle Eigenschaften des umgebenden Materials	46
5.1.3	Optische Charakterisierung der Silbernanopartikel	49
5.2	Kurzzeitausheilung	51
5.2.1	Strukturelle Veränderungen	51

5.2.2	Entwicklung der Plasmonenresonanz	54
5.3	Langzeitausheilung	56
5.3.1	Strukturelle Veränderungen	56
5.3.2	Entwicklung der Plasmonenresonanz	62
5.4	Ausheilung in feuchter Sauerstoff-Atmosphäre	65
5.5	Zusammenfassende Diskussion	67
6	Synthese von Goldnanopartikeln in Lithiumniobat	69
6.1	Sukzessive Kurzzeitausheilung	69
6.2	Ausheilung bei 1000 °C	78
6.3	Zusammenfassende Diskussion	81
7	Elongation von Nanopartikeln durch Hochenergiebestrahlungen	83
7.1	Strukturelle Veränderung der Nanopartikel	83
7.2	Entwicklung der Plasmonenresonanz	87
7.3	Zusammenfassende Diskussion	92
8	Zusammenfassung und Ausblick	94
	Literaturverzeichnis	98
	Anhang	112

Kapitel 1

Einleitung

Die fortschreitende Entwicklung der Nanotechnologien treibt die Miniaturisierung von Bauelementen immer weiter voran. Dabei werden Strukturen als Nanomaterialien bezeichnet, wenn diese in mindestens einer Dimension eine Ausdehnung zwischen 1 und 100 nm aufweisen [1]. Die Eigenschaften dieser Materialien können beispielsweise aufgrund des hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses [2–4] oder des Einflusses quantenmechanischer Effekte [5–7] von denen des jeweiligen Volumenmaterials abweichen.

Elektronische Bauelemente wurden in den letzten Jahrzehnten immer weiter miniaturisiert und erreichen mittlerweile Strukturbreiten unterhalb von 20 nm [8]. Demgegenüber ist die Miniaturisierung optischer Bauelemente wesentlich weniger weit fortgeschritten, da die Verwendbarkeit von kleinen Strukturen durch die Beugung des Lichts beschränkt wird [9]. Folglich ist zum Beispiel die minimale Ausdehnung eines klassischen Wellenleiters auf ungefähr die halbe Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt [10]. Im Vergleich zu elektronischen Bauelementen ermöglichen optische Bauelemente durch höhere Frequenzen größere Übertragungsraten [11, 12]. Die Verwendung dieser Bauelemente in integrierten Schaltungen stellt allerdings aufgrund ihrer Größe und der Inkompatibilität zur etablierten CMOS-Technologie eine große Herausforderung dar [13].

Eine Alternative zur Verwendung von optischen Bauelementen in integrierten Schaltungen stellen plasmonische Strukturen dar [14]. Durch die Plasmonik wird die Erzeugung, Ausbreitung und Detektion plasmonischer Wellen beschrieben [15]. Als solche werden kollektive Oszillationen freier Elektronen im Festkörper bezeichnet, welche sich im Volumenmaterial (Volumenplasmonen) oder an der Grenzfläche von Metallen und Dielektrika (Oberflächenplasmonen) ausbreiten, bzw. an Nanopartikeln gebunden sind (lokalisierte Oberflächenplasmonen, bzw. Partikelplasmonen) [16]. Es konnte gezeigt werden, dass Licht, in Form eines Polaritons, in plasmonischen Wellenleitern mit Durchmessern unterhalb der verwendeten Wellenlänge geführt werden kann [17]. Aufgrund des Aufbaus dieser Wellenleiter, bestehend aus einem metallischen Streifen und einem Dielektrikum, sind diese besonders für integrierte Schaltungen geeignet.

Eine weitere Anwendung von plasmonischen Strukturen stellen Metamaterialien dar [18, 19]. Diese können sich beispielsweise durch einen negativen Brechungsindex auszeichnen, woraus ein inverses Brechungsgesetz resultiert. Außerdem kann durch die Verwendung von Metamaterialien eine 'perfekte Linse' realisiert werden, welche die Abbildung von Objekten mit einer Auflösung unterhalb der Wellenlänge ermöglicht [20]. Die Realisierung von Materialien mit negativen Brechungsindizes im Bereich des sichtbaren oder infraroten Lichts kann mit plasmonischen Strukturen, beispielsweise metallischen Nanostäben [21], plasmonischen Wellenleitern [22] oder metallischen Netz-Strukturen [23] erfolgen. Ein anderes Feld, in dem plasmonische Strukturen angewendet werden, ist die nichtlineare Optik [24]. Dabei wird insbesondere die elektromagnetische Felderhöhung bei der Bestrahlung von plasmonischen Materialien mit Licht ausgenutzt, welche die Verstärkung von nichtlinearen Effekten bewirkt [25]. Es gelang beispielsweise, durch die Kombination von optisch nichtlinearen Materialien und plasmonischen Strukturen, eine signifikante Erhöhung des frequenzverdoppelten Signals zu erreichen [26, 27]. Außerdem konnte die Raman-Streuung durch die elektromagnetische Felderhöhung an Silbernanopartikeln um über zehn Größenordnungen verstärkt werden [24, 28].

Metallische Nanopartikel sind als plasmonische Struktur besonders interessant, da sich bei ihnen lokalisierte Oberflächenplasmonen ausbilden, deren Resonanzen im sichtbaren Spektralbereich liegen können [29]. Aufgrund ihrer geringen Ausdehnung sind sie insbesondere für die Erzeugung elektromagnetischer Felderhöhungen geeignet [24]. Die Herstellungsmethoden dieser Partikel lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Top-Down- und Bottom-Up-Verfahren. Zu ersteren gehören beispielsweise Mahlprozesse [30] und Lithographieverfahren [31]. Bottom-Up-Verfahren sind zum Beispiel die chemische Herstellung in einer Lösung (Sol-Gel-Methode) [32] oder die Nukleation von Nanopartikeln aus einer Gasphase (Aerosolprozess) [33]. Ebenfalls zur Gruppe der Bottom-Up-Verfahren gehört die Ionenstrahlsynthese [34]. Diese ermöglicht, im Gegensatz zu anderen Verfahren, die Herstellung von in Festkörpern eingebetteten Nanopartikeln. Dies ist von besonderem Interesse, da die Eigenschaften der Matrix durch die Nanopartikel modifiziert werden können. Außerdem sind die eingebetteten Partikel im Allgemeinen vor einer Oxidation geschützt, was bei Metallen wie Silber einen großen Vorteil darstellt [35, 36]. Aufgrund der besonderen Eigenschaften eingebetteter Nanopartikel wurden im Rahmen dieser Arbeit Silber- und Goldpartikel durch die Ionenstrahlsynthese erzeugt.

Das am meisten verwendete Einbettungsmedium für Nanopartikel ist Quarzglas (amorphes SiO_2). In Kombination mit metallischen Nanopartikeln kommt es zur Verstärkung nichtlinearer Effekte, insbesondere des nichtlinearen Brechungsindizes [37–43]. Dies ist für Anwendungen interessant, welche das rein optische Schalten von Licht betreffen [42]. Neben Quarzglas wurde in den letzten 25 Jahren intensiv an in Lithiumniobat eingebetteten Nanopartikeln geforscht [44–51]. Lithiumniobat ist aufgrund der besonderen optischen Eigenschaften

eines der wichtigsten Materialien bei der Entwicklung von integrierten optischen Bauelementen [52, 53]. Es weist große, optisch nichtlineare und elektrooptische Koeffizienten sowie eine starke Doppelbrechung auf [53]. Daher wird es unter anderem als Wellenleiter, elektrooptischer Modulator oder optischer Frequenzverdoppler verwendet [52]. Das Einbetten von metallischen Nanopartikeln in Lithiumniobat kann zu einer Verstärkung der nichtlinearen Eigenschaften bei der Verwendung von Licht im Wellenlängenbereich der Plasmonenresonanz führen. Daher wurden unter anderem die Plasmonenresonanzen von Silber- [44, 45, 47], Gold- [49, 54], Platin- [46], Kupfer- [48, 50] und Chrompartikeln [55] untersucht. Besonders Interesse galt dabei den Edelmetallpartikeln, da deren Plasmonenresonanzen im sichtbaren Spektralbereich liegen [54, 56]. Bei vielen Veröffentlichungen, welche die Erzeugung und Charakterisierung von metallischen Nanopartikeln in Lithiumniobat betreffen, wird für die Steuerung der Partikelgrößenverteilung eine thermische Nachbehandlung durchgeführt [44–47, 49, 50, 54, 55]. Diese beeinflusst allerdings nicht nur die Durchmesser der Nanopartikel; sie führt durch das Ausheilen von Defekten auch zu einer Änderung der optischen Eigenschaften des Lithiumniobats [57]. Da beides die Plasmonenresonanzen der Partikel beeinflusst, ist eine Untersuchung der Ausheilung von Lithiumniobat von besonderer Bedeutung. Durch diese kann außerdem eine Rekristallisation des Lithiumniobats erreicht werden, was für die Wiederherstellung der optisch nichtlinearen Eigenschaften wichtig ist. Die Ausheilung von Lithiumniobat nach einer Ionenstrahlsynthese ist allerdings bisher nur sehr unvollständig untersucht. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine systematische Untersuchung verschiedener Ausheilverfahren an mit Silber und Gold implantiertem Lithiumniobat mit dem Ziel einer hohen LiNbO_3 -Kristallqualität erfolgen.

Die mit der Ionenstrahlsynthese erzeugten Nanopartikel weisen meist eine sphärische Form auf. Von besonderem Interesse sind allerdings auch gestreckte (elongierte) Nanopartikel, welche näherungsweise Rotationsellipsoide darstellen. Aufgrund ihrer Form spaltet die Plasmonenresonanz in zwei einzelne Resonanzen auf, was aus der Ausbildung einer longitudinalen und zweier entarteter transversaler Moden resultiert [58–60]. Die spektralen Positionen der beiden Plasmonenresonanzen werden durch das Volumen und das Verhältnis der beiden Halbachsen der Partikel bestimmt. Durch die Richtung und Polarisation des Lichts kann das Verhältnis ihrer Intensitäten festgelegt werden. Eine in der letzten Dekade sehr ausführlich untersuchte Methode für die Modifizierung von eingebetteten Nanopartikeln ist die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen [61]. Bei dieser Methode werden mittels Ionenstrahlsynthese erzeugte Nanopartikel mit Ionen bestrahlt, deren Energien typischerweise zwischen 8 und 200 MeV liegen [58, 62]. Infolge der durch diese Bestrahlung erzeugten Ionenspuren [63] werden metallische Nanopartikel entlang der Richtung der einfallenden Ionen gestreckt [62, 64]. In der Literatur wird fast ausschließlich von der Elongation von in Quarzglas eingebetteten Nanopartikeln berichtet [58–64]. In dieser Arbeit soll stattdessen erstmals Lithiumniobat als Einbettungsmedium für elongierte Nanopartikel verwendet werden, wodurch in diesem, für

die integrierte Optik wichtigen Material, eine zusätzliche optische Anisotropie erzeugt werden kann. Damit könnten die optischen Eigenschaften dieses interessanten Materialsystems gezielt modifiziert werden.

Ziele dieser Arbeit sind also die Synthese von in Lithiumniobat eingebetteten Silber- und Goldnanopartikeln, die Analyse ihrer Eigenschaften, die Optimierung der Implantations- und Ausheilbedingungen sowie die Elongation von Nanopartikeln durch eine Hochenergiebestrahlung. Damit wird eine Kombination der plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel und der besonderen optischen Eigenschaften von Lithiumniobat ermöglicht.

Für die Analyse der optischen Eigenschaften der Partikel werden deren gemessene Extinktionsspektren mit simulierten Spektren verglichen. Die verwendeten Simulationen werden in Kapitel 3 vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Für sphärische Silber- und Goldnanopartikel wird eine auf der Mie-Theorie basierende Berechnung verwendet. Da es im Rahmen dieser Theorie nicht möglich ist, die Plasmonenresonanzen elongierter Nanopartikel zu berechnen, wird für diese eine auf der Finite-Elemente-Methode basierende Simulation verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden für die Synthese der Silber- und Goldnanopartikel und deren Charakterisierung und Elongation werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Im Kapitel 5 wird die Synthese der Silbernanopartikel untersucht. Dabei wird zuerst der Einfluss der Implantationstemperatur auf die Eigenschaften der Nanopartikel und die Kristallinität des Lithiumniobats diskutiert. Anschließend werden drei verschiedene Ausheilmethoden (Kurzzeitausheilung, Langzeitausheilung und Ausheilung in feuchter O_2 -Atmosphäre) angewendet, um eine Rekristallisation des geschädigten Lithiumniobats zu erreichen. Dabei wird insbesondere die Eignung der Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von der Schädigung des Lithiumniobats für die Bestimmung von dessen Kristallinität bestimmt.

Die Synthese von Goldnanopartikeln wird im Kapitel 6 vorgestellt und mit der von Silberpartikeln verglichen. Auch in diesem Kapitel werden durch den Vergleich von gemessenen und simulierten Plasmonenresonanzen Rückschlüsse auf die Struktur des umgebenden Lithiumniobats gezogen. Als Ergänzung zu den in Kapitel 5 durchgeführten Ausheilverfahren wird eine Ausheilung der mit Gold implantierten Proben bei 1000 °C untersucht, da sich diese Temperatur bei der Ausheilung von Lithiumniobat als sehr geeignet erwiesen hat.

Im Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Elongation von Silbernanopartikeln durch eine Hochenergiebestrahlung vorgestellt und diskutiert. Die Bestrahlungen mit Krypton- bzw. Goldionen erfolgten bei Ionenenergien zwischen 18 und 185 MeV und der Einfluss dieser Bestrahlungen auf die Morphologie der Nanopartikel und deren optische Eigenschaften wird bestimmt. Außerdem werden die gemessenen Plasmonenresonanzen mit den Simulationen elongierter Nanopartikel aus dem Kapitel 3 verglichen und diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Lithiumniobat

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein transparenter Festkörper mit einer Dichte von $4,628 \text{ g cm}^{-3}$ [65], der nicht natürlich vorkommt. Er wird hauptsächlich mittels des Czochalsky-Verfahrens hergestellt, bei dem es bei Temperaturen oberhalb von 1253°C aus einer Schmelze aus Li_2O und Nb_2O_5 gezogen wird [66]. In Abbildung 2.1.a sind auf diese Weise erzeugte Lithiumniobateinkristalle sowie die daraus hergestellten Wafer dargestellt. Abbildung 2.1.b zeigt das Phasendiagramm der Mischung aus Li_2O und Nb_2O_5 . Für die Herstellung von stöchiometrischem Lithiumniobat ist ein Überangebot von Li_2O ($\text{Li} : \text{Nb} \approx 58 : 42$) in der Schmelze nötig [67]. Da dies nicht das Mischungsverhältnis des kongruenten Punktes darstellt, unterscheiden sich die Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall leicht. Folglich kann es zu einer inhomogenen Zusammensetzung des Kristalls in Wachstumsrichtung kommen, weshalb in vielen Anwendungen kongruentes Lithiumniobat verwendet wird [68]. Die für die Herstellung von kongruentem Lithiumniobat verwendete Schmelze weist ein leichtes Unterangebot von Li_2O auf ($\text{Li} : \text{Nb} \approx 48,5 : 51,5$ [66]), wodurch sich in dem Kristall intrinsische Defekte, wie z.B. die Besetzung von Lithiumleerstellen mit Niobatomen, ausbilden [69].

Lithiumniobat kristallisiert in einer trigonalen Kristallstruktur (Raumgruppe $R3c$ [65]). Die Sauerstoffoktaeder sind entlang der z-Achse wiederholend mit einer Leerstelle, einem Lithium- sowie Niobatom besetzt [65] (siehe Abb. 2.2.b). Unterhalb der Curie-Temperatur von ungefähr 1210°C ist LiNbO_3 ferroelektrisch, da die Lithium- und Niobatome nicht im Zentrum der Sauerstoffoktaeder liegen. Außerdem ist Lithiumniobat u.a. optisch nichtlinear und besitzt elektro- und elastooptische sowie piezo- und pyroelektrische Eigenschaften [68]. Optisch zeichnet sich Lithiumniobat durch seine hohe Transparenz in einem weiten Wellenlängenbereich aus (ungefähr 320 bis 5600 nm). Außerdem ist LiNbO_3 doppelbrechend, wobei der ordentliche Brechungsindex von $n_o=2,286$ bei 633 nm entlang der x- und y-Achse größer als der außerordentliche Brechungsindex von $n_a=2,202$ entlang der z-Achse ist. Aufgrund der Definition der Doppelbrechung $\delta n = (n_a - n_o)$ ist Lithiumniobat somit negativ doppelbrechend.

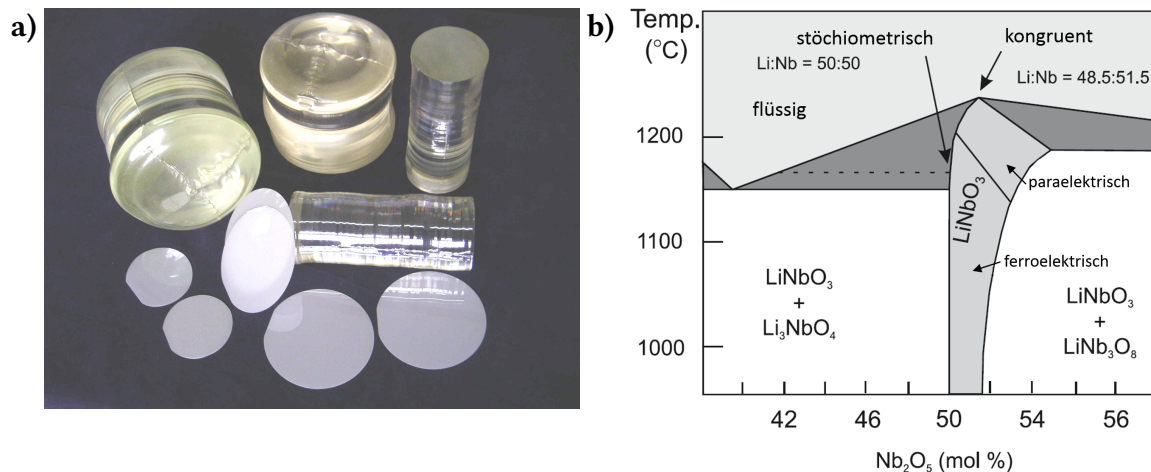


Abbildung 2.1: a) Mittels Czochalsky-Verfahren hergestellte LiNbO₃-Einkristalle und gesägte Wafer [70]. b) Vereinfachtes Phasendiagramm des Systems aus Nb₂O₅ und Li₂O für den Bereich um das stöchiometrischen LiNbO₃ (nach [68]). Auf der Abszisse ist der Anteil von Nb₂O₅ an der Schmelze aufgetragen.

Die Schädigung von Lithiumniobat durch eine Ionenbestrahlung (siehe Abschnitt 2.6), führt zu einem komplexen Übergang der beiden kristallinen Brechungsindizes hin zum amorphen Brechungsindex (siehe Abschnitt 3.1.1). Nach einer kompletten Amorphisierung ist Lithiumniobat optisch isotrop, mit einem Brechungsindex von $n_{\text{amorph}}=2,100$ bei 633 nm.

Wird Lithiumniobat für längere Zeit auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C erhitzt, kommt es zur Bildung von Lithiumtriniobat (LiNb₃O₈) [71]. Aufgrund der gegenüber Lithiumniobat veränderten optischen Eigenschaften wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ausheilexperimenten versucht, die Bildung von LiNb₃O₈ zu vermeiden.

2.2 Lithiumtriniobat

Lithiumtriniobat ist neben Lithiumniobat eine weitere Phase, die mittels des Czochalsky-Verfahrens aus einer Schmelze von Nb₂O₅ und Li₂O gezogen werden kann [74]. Die Eigenschaften und mögliche Anwendungen von Lithiumtriniobat sind bis heute kaum untersucht, mit Ausnahme der Eignung von LiNb₃O₈ als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien [75]. Aufgrund des geringeren Anteils von Lithium wird zur Herstellung von LiNb₃O₈ eine Schmelze mit nur 30 bis 35 % Li₂O verwendet. Die so hergestellten Einkristalle sind transparent mit einer leichten braun-violetten Färbung, haben eine Dichte von ungefähr 5,03 g cm⁻³ [74] und sind optisch dreifachbrechend. Da es sich bei Lithiumtriniobat um ein monoklines Kristallsystem mit Zentralsymmetrie handelt, ist die Raumgruppe von LiNb₃O₈ P2₁/a, was der Raumgruppe P2₁/c äquivalent ist [73, 74]. Aufgrund der Zentralsymmetrie weist LiNb₃O₈ viele der Eigenschaften von LiNbO₃ nicht auf. Es ist zum Beispiel weder elektrooptisch noch ferroelektrisch [76].

Die Einheitszelle von Lithiumtriniobat ist in Abbildung 2.2 im Vergleich zu der von Lithiumniobat dargestellt. Obwohl sich die Einheitszellen der beiden Materialien deutlich voneinander unterscheiden, weisen die Kristalle eine starke Ähnlichkeit auf. Dies wird in den Abbildungen 2.2.b und 2.2.d anhand der Sauerstoffoktaeder entlang der $[001]$ -Achse von LiNbO_3 und der $[10\bar{1}]$ -Achse von LiNb_3O_8 verdeutlicht. Die Unterschiede der beiden Materialien bestehen zum Einen in den verschiedenen Auslenkungen der Atome und zum Anderen in den unterschiedlichen Stapelfolgen. So ist die Stapelfolge bei LiNbO_3 Niob-Leerstelle-Lithium und bei LiNb_3O_8 Niob-Leerstelle-Niob-Leerstelle-Lithium-Leerstelle-Niob-Leerstelle. Daraus resultiert auch das $\text{Li} : \text{Nb}$ -Verhältnis von $1 : 1$ bei stöchiometrischem Lithiumniobat und von $1 : 3$ bei Lithiumtriniobat.

Lithiumtriniobat kann nicht nur mittels des Czochalsky-Verfahrens hergestellt werden, sondern kann sich auch aus Lithiumniobat bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C bilden

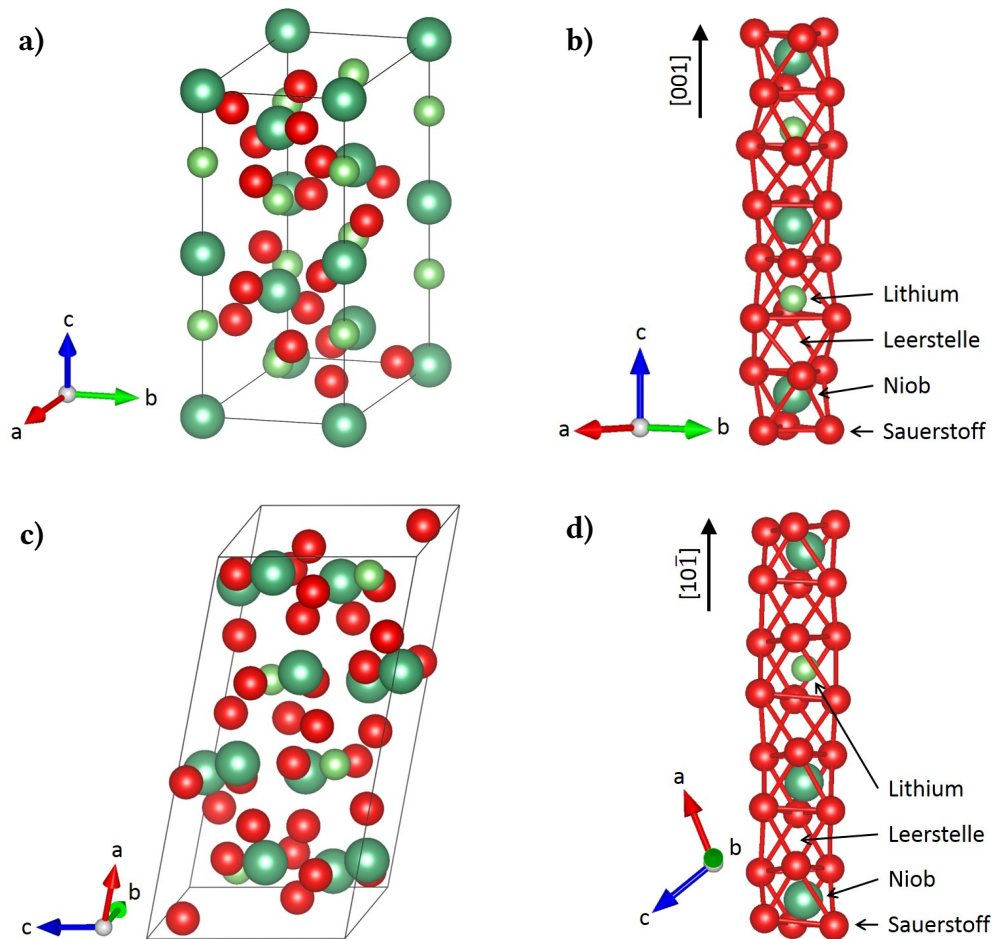


Abbildung 2.2: Schematische Darstellungen der Einheitszellen von LiNbO_3 (a) und LiNb_3O_8 (c). In (b) und (d) sind die einander äquivalenten Stapel der Sauerstoffoktaeder entlang der $[001]$ -Achse von LiNbO_3 bzw. der $[10\bar{1}]$ -Achse von LiNb_3O_8 dargestellt. Diese sind entweder mit Niob, Lithium oder einer Leerstelle belegt. Die strukturellen Daten von LiNbO_3 sind aus [72] und von LiNb_3O_8 aus [73].

[71, 76–81]. Zwei verschiedene Modelle, die die Umwandlung von LiNbO_3 zu LiNb_3O_8 erklären können, werden in der Literatur diskutiert [76]: Zum Einen die Ausdiffusion von Li_2O und damit die Bildung von LiNb_3O_8 an der Oberfläche ($3\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{Li}_2\text{O} \uparrow$), zum Anderen die Phasenseparation der Li-armen Festkörperlösung $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$ in LiNbO_3 - und LiNb_3O_8 -Bereiche. Für die Ausdiffusion von Li_2O spricht, dass das Wachstum der LiNb_3O_8 -Schicht meist an der Oberfläche beginnt und mit einem Verlust an Lithium einhergeht [79]. Andererseits deutet die Rückumwandlung von LiNb_3O_8 in LiNbO_3 bei Temperaturen oberhalb von 900°C auf eine Phasenseparation hin [71].

Eine Konsequenz aus der kristallographischen Ähnlichkeit von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 (siehe Abb. 2.2.b und c) ist die epitaktische Beziehung zwischen beiden Bereichen. So konnten McCoy et al. [80] zeigen, dass sich beispielsweise auf z-Schnitt Lithiumniobat ($[001]$ -Achse senkrecht zur Oberfläche) Lithiumtriniobat bildet, welches mit seiner $[10\bar{1}]$ -Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist. Demnach bleibt das „Gerüst“ aus Sauerstoffoktaedern bei der Umwandlung erhalten, und es ändert sich nur die Besetzung der Oktaeder. Analoges konnte auch für x- und y-Schnitt Lithiumniobat beobachten [80].

2.3 Partikelplasmonen

Plasmonen sind die Quasiteilchen der Schwingungen von Ladungsträgerdichten [10]. Diese Schwingungen können sich entweder innerhalb von Metallen (Volumenplasmonen) oder an der Grenzfläche zwischen Metallen und Dielektrika (Oberflächenplasmonen) ausbreiten oder an einem Partikel lokalisiert sein (Partikelplasmon) [82]. Im Fall der Partikelplasmonen werden die Leitungsbandelektronen im einfachsten Fall als freie Elektronen und die Atomrümpfe als positives Kontinuum angenähert. Wird nun ein Partikel des Durchmessers d mit Licht der Wellenlänge $\lambda \gg d$ bestrahlt, so durchdringt ihn die elektromagnetische Welle vollständig und die freien Elektronen werden innerhalb des Feldes ausgelenkt, wie es in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt ist. Das positive elektrische Feld der Atomrümpfe sorgt dabei für eine rückstellende Kraft, wodurch sich eine harmonische Oszillation der freien Elektronen ergibt. Diese Oszillation wird durch Streuungen der Elektronen oder Intra- bzw. Interbandübergänge gedämpft. Außerdem können Plasmonen unter Aussendung eines Photons zerfallen. Da Plasmonen Plasmaschwingungen sind, kann die Plasmafrequenz ω_p in der Näherung freier, ungedämpfter Elektronen mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e^*}} \quad (2.1)$$

angegeben werden [84], wobei n_e die Dichte des Elektronengases, e die Elektronenladung, ε_0 die elektrische Feldkonstante und m_e^* die effektive Elektronenmasse ist. Wird nun ein Nano-

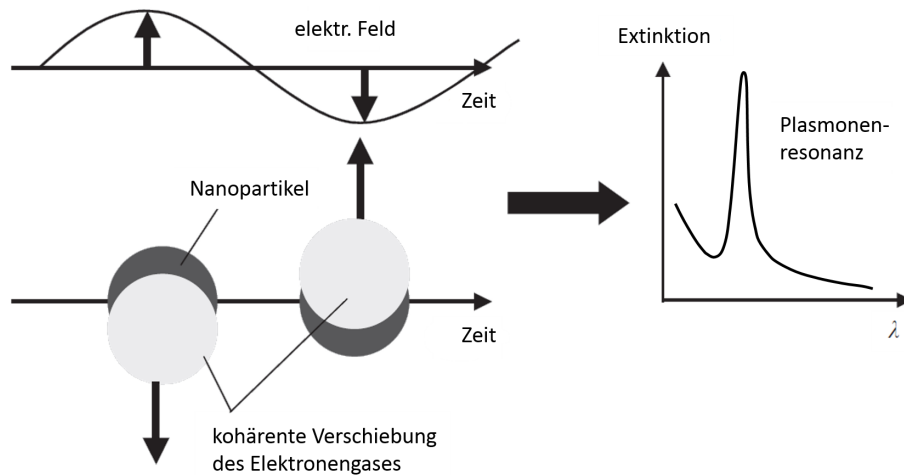


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ausrichtung freier Elektronen eines metallischen Nanopartikels im elektromagnetischen Feld und das im Resonanzfall auftretende Maximum (SPR) im Extinktionsspektrum (nach [15]).

partikel mit Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge der Plasmafrequenz ω_P entspricht, kommt es zu einer resonanten Absorption sowie zu einer Verstärkung des lokalen elektromagnetischen Feldes [85]. Einige Beispiele dieser lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen (*localized surface plasmon resonance* - localized SPR), oft auch nur als Oberflächenplasmonenresonanzen (SPR) bezeichnet, sind in Abbildung 2.4 für in Quarzglas eingebettete Nanopartikel dargestellt. Die Lage und Form der SPR hängt von dem Material und der Größe der Nanopartikel sowie der dielektrischen Funktion des umgebenden Materials ab und kann für sphärische Partikel

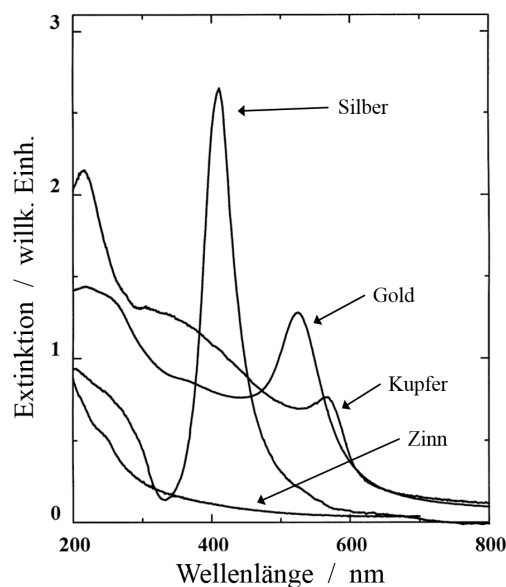


Abbildung 2.4: Plasmonenresonanzen von mittels Ionenstrahlsynthese hergestellter Silber- (1,5 MeV, $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), Gold- (3 MeV, $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), Kupfer- (2 MeV, $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) und Zinnpartikel (0,35 MeV, $0,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) in Quarzglas (nach [83]).

im Rahmen der Mie-Theorie [86] berechnet werden. Insbesondere bei Nanopartikeln aus Edelmetallen liegt die resultierende Resonanz im sichtbaren Spektralbereich, weshalb im Rahmen dieser Arbeit Silber- und Goldnanopartikel untersucht werden.

2.4 Dielektrische Funktion metallische Nanopartikel

Die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ist eine frequenzabhängige Materialeigenschaft. Der Realteil ε_1 beschreibt die Polarisierbarkeit des Materials durch äußere elektrische Felder und der Imaginärteil ε_2 ist ein Maß für die dielektrischen Verluste beim Durchgang von elektromagnetischer Strahlung. Mit der Brechzahl eines Mediums ist die dielektrische Funktion über $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ verknüpft. Eine Möglichkeit zur Beschreibung der dielektrischen Funktion von Metallen ist die Verwendung des Drude-Modells. Dieses geht von freien Elektronen aus, welche durch ein äußeres elektromagnetisches Feld von den ortsfesten Atomrümpfen ausgelenkt werden. Diese Auslenkung wird mit einem harmonischen Oszillator beschrieben und die dielektrische Funktion ergibt sich zu [59]

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 + \chi_{\text{Drude}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_\infty\omega}, \quad (2.2)$$

wobei χ_{Drude} die elektrische Suszeptibilität des Drude-Modells, γ_∞ eine Dämpfungskonstante und ω_p die Plasmafrequenz der schwingenden Elektronen ist (Gl. 2.1).

Das Drude-Modell beschreibt zwar einige Metalle wie zum Beispiel Aluminium sehr gut, kann allerdings andere Metalle wie Silber nicht sinnvoll beschreiben [87]. Das liegt daran, dass bei diesen Metallen nicht nur die freien sondern auch gebundene Elektronen angeregt werden. Daher müssen auch Interbandübergänge berücksichtigt werden. Dies kann mittels des Lorentz-Modells beschrieben werden, das die Oszillation von gebundenen Elektronen in einem äußeren elektromagnetischen Wechselfeld berücksichtigt. Die dielektrische Funktion in diesem Modell ergibt sich damit zu [59]

$$\varepsilon_{\text{Lorentz}}(\omega) = 1 + \chi_{\text{Lorentz}} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (2.3)$$

mit der Resonanzfrequenz ω_j für den betrachteten Übergang j und der zugehörigen Dämpfung γ_j .

Die Beiträge aus dem Drude- und Lorentz-Modell können aufsummiert werden, da die betrachteten Intra- und Interbandübergänge voneinander unabhängig sind. Daraus ergibt sich die dielektrische Funktion näherungsweise zu

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{Drude}}(\omega) + \chi_{\text{Lorentz}}(\omega) \quad (2.4)$$

$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_\infty\omega} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} . \quad (2.5)$$

Da die in Gleichung 2.5 auftretenden Materialparameter im Allgemeinen nur für Volumenmaterialien bekannt sind, müssen diese im Fall von Nanopartikeln korrigiert werden. Ist die Größe der Nanopartikel vergleichbar mit der freien Weglänge der Leitungsbandelektronen, steigt der Einfluss der Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche stark an. Um diese zu berücksichtigen, wird der Dämpfung des Drude-Anteils ein zusätzlicher phänomenologischer Term hinzugefügt [88], wodurch sich die Dämpfung bei Nanopartikeln zu

$$\gamma^* = \gamma_\infty + \gamma(R) = \gamma_\infty + A \frac{v_F}{R} \quad (2.6)$$

ergibt. Dabei ist v_F die Fermi-Geschwindigkeit, R der Partikelradius und A ein materialabhängiger Streuparameter. Die Interbandanteile ($\chi_{\text{Lorentz}}(\omega)$) der dielektrischen Funktionen des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gold und Silbers können am genauesten durch die Differenz aus den gemessenen dielektrischen Funktionen des Volumenmaterials ($\varepsilon_{\text{J\&C}}$ - Johnson und Christy [89]) und den zugehörigen Drude-Anteilen ($\varepsilon_{\text{Drude}}$, Gl. 2.2) bestimmt werden. Zusammen mit dem mittels Gleichung 2.6 für kleine Partikel korrigierten Drude-Anteil ergibt sich somit die dielektrische Funktion von Gold- und Silber-Nanopartikeln zu

$$\varepsilon(R, A, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma_\infty + Av_F/R)\omega} + (\varepsilon_{\text{J\&C}} - \varepsilon_{\text{Drude}}) . \quad (2.7)$$

2.5 Mie-Theorie

Die Streuung von Licht an sphärischen Partikeln wird generell in drei Bereiche unterteilt: Die Streuung an Partikeln, die viel kleiner (Rayleigh-Streuung), in der gleichen Größenordnung (Mie-Streuung) oder viel größer (klassische geometrische Streuung) sind als die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Für die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten und analysierten Nanopartikel ist insbesondere die Mie-Streuung von Bedeutung. Der Formalismus, der der Mie-Streuung zugrunde liegt, wird häufig auch als Mie-Theorie bezeichnet. Dies ist allerdings irreführend, da sie keine eigenständige Theorie ist, sondern eine exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen für sphärische Partikel, welche mit einer ebenen elektromagnetischen Welle bestrahlt werden, darstellt. Trotzdem wird in dieser Arbeit häufig der Term „Mie-Theorie“ verwendet, da dieser in der entsprechenden Literatur gebräuchlicher ist.

Die Mie-Theorie geht zurück auf die Publikation „*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*“ von Gustav Mie aus dem Jahre 1908 [86]. Allerdings war G. Mie nicht der Erste, der sich mit dieser Problematik befasst hat. Es haben sich zum Beispiel auch Alfred Clebsch, Ludvig Lorenz und Peter Debye mit der Streuung an sphärischen Partikeln beschäftigt [90].

Herleitungen der Mie-Theorie finden sich zum Beispiel in [59, 86, 87, 91]. Der hier skizzierte Lösungsweg und die verwendete Nomenklatur orientiert sich hauptsächlich an dem Werk von Bohren und Huffman [87]. Im ersten Schritt der Herleitung der Mie-Theorie werden Lösungen der Maxwell-Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld (**E** und **H**) in einem linearen, isotropen, homogenen und transparenten Medium gesucht. Dazu werden die zwei Vektorfunktionen

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\Psi) \text{ und} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (2.9)$$

definiert, die alle nötigen Eigenschaften elektromagnetischer Felder aufweisen: Die Divergenzen von **M** und **N** verschwinden und die Rotation von **M** ist proportional zu **N** und umgekehrt. Außerdem sollen die Funktionen Lösungen der Wellengleichung sein, weshalb die rechte Seite der Gleichung

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi)] \quad (2.10)$$

verschwinden muss. Daraus folgt, dass die skalare Funktion Ψ eine Lösung der skalaren Wellengleichung $\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0$ sein muss. Damit hat sich das Problem der Suche zweier Feldgleichungen auf die Suche einer skalaren Funktion reduziert. Aus der skalaren Wellengleichung in sphärischen Polarkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + k^2 \Psi = 0 \quad (2.11)$$

und dem Ansatz $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ergeben sich drei Gleichungen, aus denen die Lösungen für Ψ in der Form von

$$\Psi_{gmn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \text{ und} \quad (2.12)$$

$$\Psi_{umn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \quad (2.13)$$

resultieren. Dabei sind m und n ganzzahlige Indizes, z_n eine beliebige der vier sphärischen Besselfunktionen und $P_n^m(\cos \theta)$ ein zugeordnetes Legendrepolynom erster Art. Die Indizes g und u bedeuten, dass Ψ eine gerade bzw. ungerade Funktion ist. Aus diesen Lösungen lassen sich mittels der Gleichungen 2.8 und 2.9 Lösungen für \mathbf{M} und \mathbf{N} bestimmen.

In einem zweiten Schritt wird eine einfallende ebene und in $\hat{\mathbf{e}}_x$ -Richtung polarisierte Welle der Form

$$\mathbf{E}_e = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{\mathbf{e}}_x \quad (2.14)$$

mit

$$\hat{\mathbf{e}}_x = \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (2.15)$$

in sphärischen Wellenfunktionen entwickelt, woraus die Gleichung

$$\mathbf{E}_e = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{u1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{g1n}^{(1)}) \quad (2.16)$$

resultiert. Dabei wurde der Index m zu 1 festgelegt, da in allen anderen Fällen die Koeffizienten für die Entwicklung von \mathbf{E}_i verschwinden. Der obere Index (1) an den Vektorfeldern \mathbf{M} und \mathbf{N} deutet die Verwendung von sphärischen Besselfunktionen erster Art an (siehe z_n in Gl. 2.12 und 2.13) und der weiter unten verwendete Index (3) die Verwendung der dritten Art. Über die Rotation von Gleichung 2.16 erhält man das einfallende magnetische Feld zu

$$\mathbf{H}_e = \frac{-k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{g1n}^{(1)} + i \mathbf{N}_{u1n}^{(1)}). \quad (2.17)$$

Auf analoge Weise lassen sich das gestreute elektrische und magnetische Feld (\mathbf{E}_g und \mathbf{H}_g) sowie die Felder innerhalb des Partikels (\mathbf{E}_i und \mathbf{H}_i) entwickeln. Dazu werden die Randbedingungen auf der Partikeloberfläche in der Form von

$$(\mathbf{E}_e + \mathbf{E}_g - \mathbf{E}_i) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_g - \mathbf{H}_i) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0 \quad (2.18)$$

verwendet. Es ergeben sich die gestreuten Felder zu

$$\mathbf{E}_g = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{N}_{g1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{u1n}^{(3)}) \text{ und} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{H}_g = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \mathbf{N}_{u1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{g1n}^{(3)}). \quad (2.20)$$

Die Koeffizienten der Felder a_n und b_n ergeben sich nach einer längeren Rechnung zu

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - \Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\Psi'_n(mx)} \text{ und} \quad (2.21)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - m\Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\Psi'_n(mx)}, \quad (2.22)$$

wobei $\Psi_n(z)$, $\xi_n(z)$ und $\Psi'_n(z)$, $\xi'_n(z)$ für die Ricatti-Bessel-Funktionen und deren erste Ableitungen nach den Funktionsargumenten stehen und m das Verhältnis der komplexen Brechungsindizes des Partikels und der Matrix ist ($m = n_p/n_m$). Außerdem wurde ein dimensionsloser Größenparameter als

$$x = \frac{2\pi n_m R}{\lambda} \quad (2.23)$$

eingeführt, der vom Radius R des Partikels, der Wellenlänge λ und dem Brechungsindex der Matrix n_m abhängt.

Mittels der Integration des Energietransports der einfallenden und gestreuten Felder über eine imaginäre Kugel, in deren Zentrum der Partikel liegt, lassen sich nach einer längeren Rechnung die Extinktions- (σ_{ext}) und Streuquerschnitte (σ_{abs}) berechnen zu

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi R^2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \text{ und} \quad (2.24)$$

$$\sigma_{str} = \frac{2\pi R^2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.25)$$

Der Absorptionsquerschnitt (σ_{abs}) ist dann über

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{str} \quad (2.26)$$

festgelegt.

Damit ist es also möglich, die wellenlängenabhängigen Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitte eines vorgegebenen Nanopartikels zu berechnen. Es müssen neben der Größe des Partikels auch sein komplexer Brechungsindex sowie der Brechungsindex des umgebenden Materials bekannt sein.

Die in diesem Abschnitt skizzierte Mie-Theorie ist zwar eine exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen, sie ist aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen gültig. So müssen die Partikel exakt sphärisch und in einem homogenen und transparenten Medium eingebettet sein.

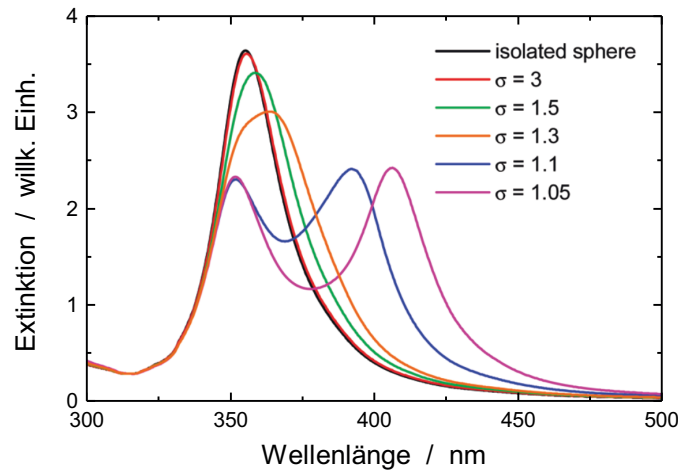


Abbildung 2.5: Mit einer generalisierten Mie-Theorie bestimmte Abstandsabhängigkeit der Extinktionsspektren zweier Silbernanopartikel mit Durchmessern $D = 20$ nm, welche sich im Vakuum befinden (nach [92]). Dabei bezeichnet der Separationsparameter σ das Verhältnis von Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt-Abstand S und dem Durchmesser D .

Außerdem dürfen die Partikel nicht so dicht beieinander liegen, dass sie über das Nahfeld wechselwirken können. Dies ist näherungsweise erfüllt, wenn der Abstand zweier Partikel größer als ihr doppelter Durchmesser ist [92]. Die Auswirkungen kleinerer Abstände auf die Plasmonenresonanz ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Sie zeigt die mit einer generalisierten Mie-Theorie bestimmten SPRs zweier 20 nm großer Silbernanopartikel, welche sich im Vakuum befinden und deren Abstand zueinander variiert wird. Dieser wird mittels des Separationsparameters $\sigma = S/D$ beschrieben, wobei S der Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt-Abstand und D der Durchmesser der Partikel ist. Bei $\sigma = 1,5$, was einem Abstand der Partikel vom halben Durchmesser entspricht, kommt es bereits zu einer kleinen Verschiebung und Verbreiterung der Plasmonenresonanz gegenüber isolierten Partikeln. Wird der Abstand auf das 0,1-fache der Durchmesser verringert ($\sigma = 1,1$), koppeln die Partikel so stark, dass zwei einzelne Resonanzen sichtbar werden. Eine weitere Einschränkung der Mie-Theorie betrifft sehr kleine Partikel mit Radien unterhalb von ungefähr 2 nm. Bei diesen Nanopartikeln spalten die Valenz- und Leitungsbänder in diskrete Energieniveaus auf, wodurch quantenmechanische Effekte bei der Berechnung berücksichtigt werden müssten.

Aufgrund der Vielzahl an Einschränkungen wurden verschiedene Erweiterungen der Mie-Theorie entwickelt. Die wichtigsten Erweiterungen haben Hergert und Wriedt [90] zusammengefasst. Diese umfassen unter anderem absorbierende Einbettungsmedien, beschichtete Partikel, kleine Partikel in der Größe einiger Nanometer und die Nahfeldwechselwirkung dicht beieinander liegender Partikel. Die Erweiterung für dicht beieinander liegende Nanopartikel wird als „generalised multisphere Mie-solution“ (GMM) bezeichnet und ist von Xu und Wang [93] entwickelt worden. Durch diese Erweiterung sind die Spektren in Abbildung 2.5 berechnet worden.

2.6 Ionenstrahlsynthese von Nanopartikeln

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode zur Herstellung von in Lithiumniobat eingebetteten Nanopartikeln aus Silber und Gold ist die Ionenstrahlsynthese. Die wichtigsten Stadien sind in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

Bei der Ionenstrahlsynthese werden Ionen mit Energien zwischen einigen keV und einigen MeV mit Hilfe eines Ionenbeschleunigers in ein Substrat implantiert. Dazu werden typischerweise hohe Fluenzen ab ungefähr 10^{16} Ionen cm^{-2} verwendet, wodurch es zu einer Übersättigung der Matrix des Festkörpers kommt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Konzentration oberhalb der Löslichkeitsgrenze des Elements in dem entsprechenden Substrat. Dadurch und aufgrund von statistischen Schwankungen der Konzentration kommt es zur Keimbildung. Durch die weitere Implantation von Ionen und deren Diffusion zu den Keimen wachsen diese an und es bilden sich Nanopartikel.

Ein weiterer Effekt, der sowohl bei der Implantation als auch bei einer thermischen Nachbehandlung (Ausheilung) zu einem Anwachsen der Nanopartikel führen kann, ist die Ostwald-Reifung [95]. Diese beruht auf dem Prinzip, dass größere Partikel durch ihre im Verhältnis kleinere Oberfläche stabiler sind als kleinere Partikel. Aufgrund der Diffusion von Atomen, insbesondere bei höheren Temperaturen, und der Minimierung der freien Enthalpie folgt ein Materialtransport von kleineren Partikeln zu größeren. Letztere werden dadurch immer größer, während kleinere Partikel immer kleiner werden und sich letztlich auflösen. Dieses Modell lässt sich außer bei der Ionenstrahlsynthese auch bei Pulvern, Emulsionen und polykristallinen Materialien anwenden. Eine Folge der Ostwald-Reifung bei der Ionenstrahlsynthese ist die Änderung des Konzentrationsprofils der eingebrachten Atome. So wird das durch die Implantation erzeugte, näherungsweise gaussförmige Konzentrationsprofil durch das Wachstum der größeren Partikel im Zentrum der Verteilung immer schmaler und die maximale Konzen-

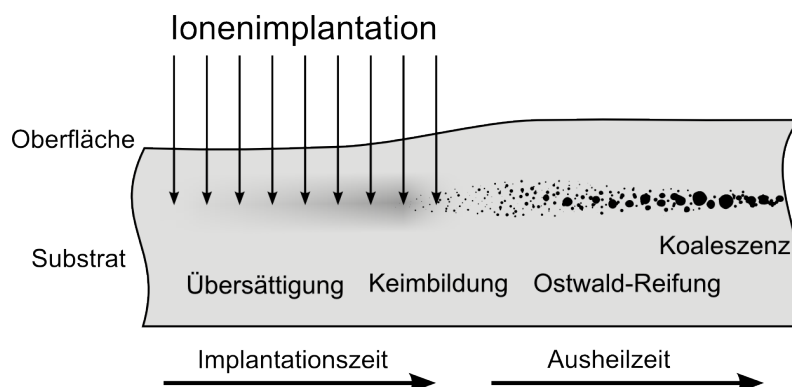


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Ionenstrahlsynthese von Nanopartikeln und der anschließenden Ausheilung (nach [94]).

tration steigt somit an. Im Extremfall kann dies zu einer Koaleszenz, also dem Berühren und Verschmelzen mehrerer Partikel und damit der Ausbildung einer geschlossenen vergrabenen Schicht, führen (siehe Abb. 2.6). Dadurch ist es beispielsweise gelungen, eine metallisch leitfähige vergrabene Schicht in Silizium zu erzeugen [96]. Dies ist insbesondere für die CMOS-Technologie interessant.

Neben diesem prinzipiellen Ablauf der Ionenstrahlsynthese müssen noch einige zusätzliche Effekte berücksichtigt werden. So werden bei der Implantation von Ionen Defekte im Substrat erzeugt, was bei den für die Ionenstrahlsynthese nötigen Fluenzen praktisch immer zu einer Amorphisierung des bestrahlten Bereichs führt. Für die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Silbernanopartikel in Lithiumniobat wurden z.B. Fluenzen von 10^{17} cm^{-2} verwendet, wohingegen eine vollständige Amorphisierung bereits bei ungefähr 10^{14} cm^{-2} zu erwarten ist [97]. Außerdem kommt es durch die Implantation zu einem Aufquellen der bestrahlten Schicht. Dies geschieht durch das Einbringen einer größeren Menge an Ionen sowie durch die Amorphisierung des bestrahlten Volumens, was meist zu einer Verringerung der Dichte führt.

Ein weiterer Effekt, der bei hohen Fluenzen beachtet werden muss, ist die Abtragung von LiNbO_3 an der Probenoberfläche (Sputtern). Dies führt unter anderem dazu, dass bereits implantierte Atome dichter an die Probenoberfläche gelangen. Daraus resultiert eine Verbreiterung des Konzentrationsprofils in Richtung der Probenoberfläche und eine Begrenzung der maximal möglichen Konzentration an eingebrachten Atomen.

2.7 Elongation von Nanopartikeln durch Ionenspuren

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Morphologie von eingebetteten Nanopartikeln und damit auch zur Veränderung ihrer Eigenschaften ist die Ionenstrahlformung (*Ion Beam Shaping*). Dieses Verfahren kann auf Nanopartikel angewendet werden, die mit Hilfe der Ionenstrahlsynthese erzeugt wurden [58, 98–100]; aber auch die Form von chemisch synthetisierten und auf einem Substrat verteilten Nanopartikeln, welche mit einer Schicht aus z. B. Quarzglas bedeckt sind, kann modifiziert werden [101, 102]. Die Ionenstrahlformung wurde erstmals von D’Orleans et al. [62] bei der Bestrahlung von in Quarzglas eingebetteten Kobaltpartikeln mit 200 MeV Jodionen beobachtet. Die anfänglich sphärischen Nanopartikel konnten elongiert sowie das Aspektverhältnis und die Ausrichtungen der Partikel durch die Wahl der Bestrahlungsbedingungen eingestellt werden. In Abbildung 2.7 sind die Entwicklungen der Morphologie von anfänglich sphärischen Partikeln bei verschiedenen Fluenzen (Abb. 2.7.a), Ionenenergien (Abb. 2.7.b) und Partikelgrößen (Abb. 2.7.c) dargestellt. Damit ergeben sich eine Reihe von Parametern zur Steuerung der Aspektverhältnisse der Partikel. Die Ausrichtung der elongierten Partikel erfolgt bei metallischen Partikeln grundsätzlich entlang der Richtung der Ionenbestrahlung [64].

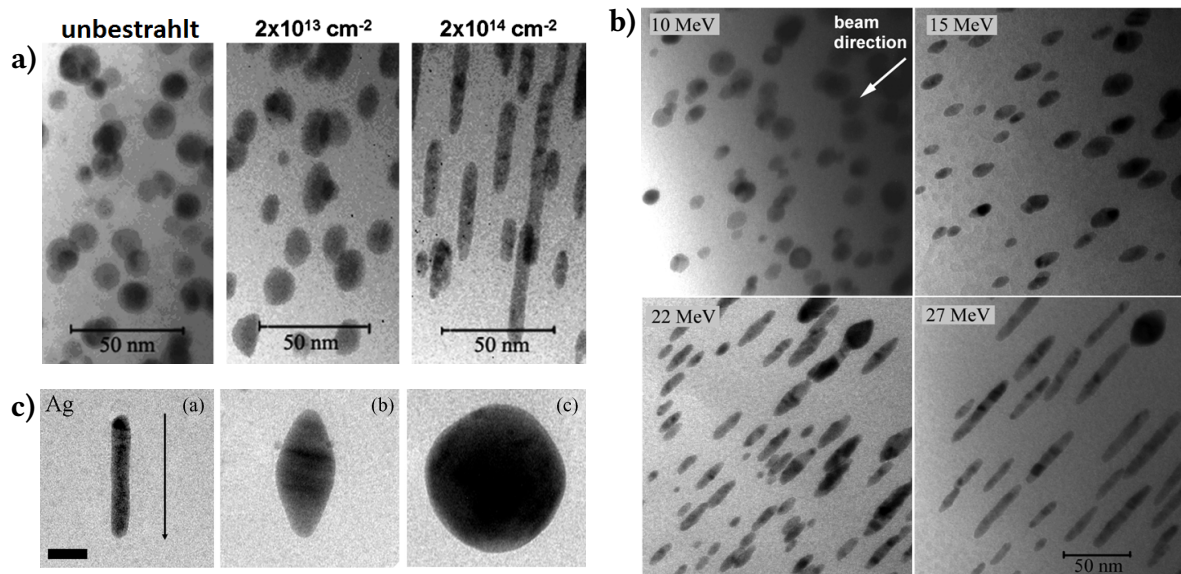


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Elongation von Nanopartikeln von der Fluenz (a), der Ionenenergie (b) und der Partikelgröße (c). Die TEM-Aufnahmen von (a) sind aus [103] und die Bestrahlung der Platinanopartikel erfolgte mit 185 MeV Goldionen der angegebenen Fluenzen. In (b) wurden Platinpartikel mit Goldionen verschiedener Energien und Fluenzen von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt (aus [98]). Der Einfluss der Größe von Silbernanopartikeln (20, 43 und 75 nm) ist in (c) bei der Bestrahlung mit 74 MeV Krypton und Fluenzen von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dargestellt (aus [104]). Der Maßbalken hat eine Länge von 20 nm.

Der für die Ionenstrahlformung im Allgemeinen angenommene Mechanismus ist das Fließen des sphärischen Partikels innerhalb einer flüssigen Ionenspur [61, 62]. Dies wird zum Beispiel von Awazu et al. [105] im Rahmen des Thermal-Spike-Modells [106, 107] beschrieben. Allerdings konnte gezeigt werden, dass für die Hochenergiebestrahlungen eigentlich komplexere theoretische Beschreibungen nötig sind, da beispielsweise bei der Bestrahlung von Silbernanopartikeln mit 74 MeV Kryptonionen in Abhängigkeit von der Partikelgröße vier Bereiche unterschieden werden können [104]:

- Kleine Partikel mit Größen unter ungefähr 10 nm bleiben sphärisch.
- Bei Partikelgrößen zwischen 10 und 30 nm bilden sich Nanostäbe bzw. Nanodrähte.
- Größere (30 bis 70 nm) Partikel werden nur leicht elongiert und bilden Facetten aus.
- Partikel mit Größen über 70 nm bleiben nahezu unverändert.

Aufgrund dieser verschiedenen beobachteten Morphologien haben Rizza et al. unter Zuhilfenahme einer Simulation basierend auf einem dreidimensionalen Thermal-Spike-Modell systematisch den Mechanismus der Ionenstrahlformung untersucht [104]. Ein Teil der Ergebnisse der Simulation für einen 20 nm großen Goldpartikel in Quarzglas (amorphes SiO_2) bei dem Beschuss mit einem 74 MeV Kryptonion ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

In der oberen Reihe der Abbildung ist die Entwicklung der Temperatur des Elektronensystems nach dem Ioneneinschuss dargestellt. Die mittlere Reihe zeigt die zu den jeweiligen Zeitpunk-

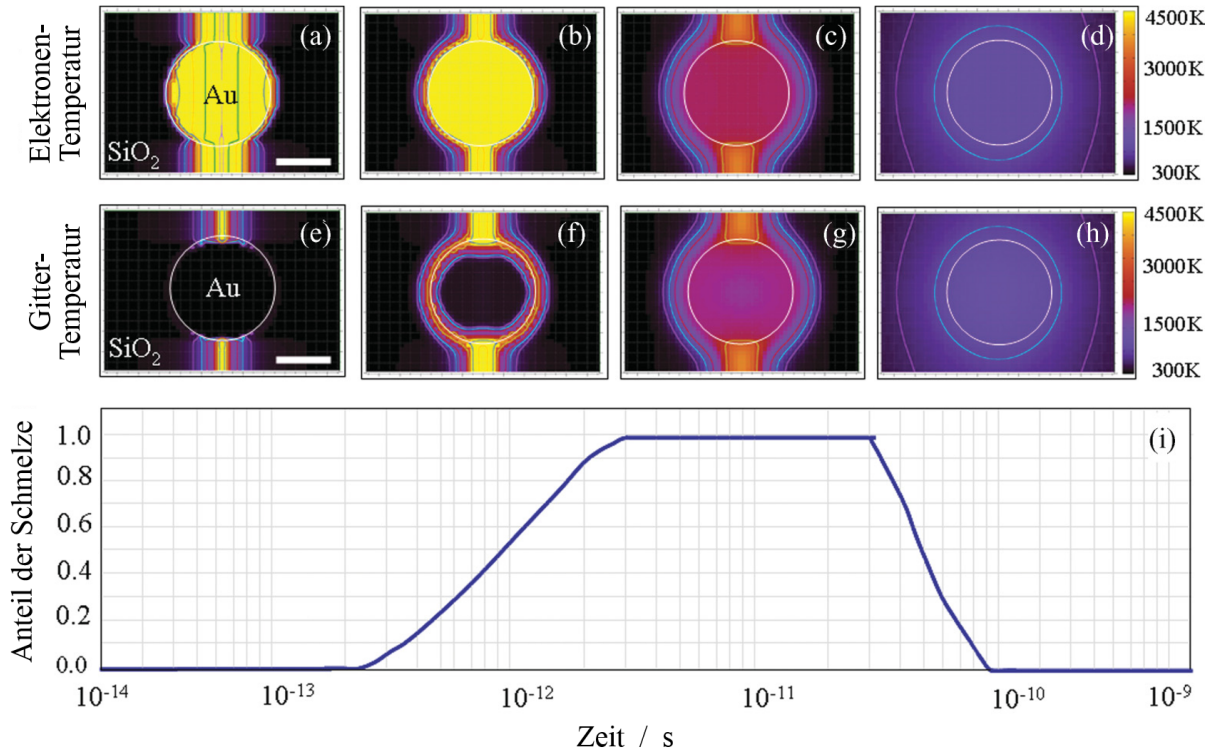


Abbildung 2.8: Simulierte zeitliche Entwicklung der Elektronen- (a bis d) und Gittertemperatur (e bis h) eines in Quarzglas eingebetteten, 20 nm großen Goldpartikels bei der Bestrahlung mit einem 74 MeV Kryptonion (nach [104]). In (i) ist der Anteil an geschmolzenem Gold über der Zeit angegeben.

ten vorliegende Gittertemperatur. Der Schmelzpunkt von Quarzglas bzw. Gold wird erreicht, sobald die Temperatur des Gitters 1704 °C [108] bzw. 1064 °C [109] überschreitet. In der unteren Reihe der Abbildung 2.8 ist der Anteil an geschmolzenem Gold über der Zeit nach dem Ioneneinschlag aufgetragen.

Aufgrund der hohen Energie des eingeschossenen Kryptonions dominiert der elektronische Energieverlust und folglich steigt die Temperatur des Elektronensystems entlang der Trajektorie des Ions stark an (Abb. 2.8.a). Die eingebrachte Energie diffundiert innerhalb des Elektronensystems und wird schließlich durch die Elektron-Phonon-Kopplung an das Gitter übertragen. Die Stärke der Energiediffusion und -umwandlung hängt von der elektronischen Wärmeleitfähigkeit K_e und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten g ab. Aufgrund der geringen elektronischen Wärmeleitfähigkeit und hohen Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von Quarzglas (Tab. 2.1) wird die Energie des Elektronensystems sehr effektiv in Gitterschwingungen umgewandelt, was zu einer stark lokalisierten Aufheizung entlang der Ionentrajektorie und dem Aufschmelzen von SiO₂ führt. Dies ist in Abbildung 2.8.e zu beobachten.

Im Gegensatz dazu führt die hohe elektronische Wärmeleitfähigkeit von Gold zusammen mit der geringen Elektron-Phonon-Kopplungskonstante zur Diffusion der im Nanopartikel depo-

Tabelle 2.1: Werte der elektronischen Wärmeleitfähigkeit K_e und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g für die in der Simulation [104] verwendeten Materialien. T_e bezeichnet die Temperatur des Elektronensystems.

Material	K_e [W cm ⁻¹ K ⁻¹]	g [W cm ⁻³ K ⁻¹]
Quarzglas	$3 \cdot 10^{-5} \cdot T_e$ [110] ($T_e < 7 \cdot 10^4$ K) 2,0 [110] ($T_e > 7 \cdot 10^4$ K)	$2,2 \cdot 10^{13}$ [111]
Gold	2,8 [112]	$2,3 \cdot 10^{10}$ [109]

nierten Energie nach außen und damit nur zu einer geringen Aufheizung des Gitters. Ein Großteil der eingebrachten Energie erreicht so die Oberfläche des Nanopartikels und wird auf das Elektronensystem des Quarzglases übertragen, wo sie durch die stärkere Elektron-Phonon-Kopplung zu einer Erwärmung des SiO₂-Gitters führt (Abb. 2.8.f). Die Wärmeenergie breitet sich anschließend aus, wobei sie aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit von Gold hauptsächlich zur Aufheizung des Goldpartikels führt. Dieser schmilzt damit von außen nach innen (Abb. 2.8.g), obwohl die Energie ursprünglich entlang der Achse des Partikels deponiert wurde.

Ist der Partikel geschmolzen, fließt dieser teilweise in die ebenfalls geschmolzene Ionenspur, woraus die in den Experimenten beobachtete Elongation resultiert [104]. Für steigende Zeiten diffundiert die Energie des Gitters immer weiter nach außen und folglich sinkt die Temperatur des Goldpartikels und er erstarrt (Abb. 2.8.h).

Von Rizza et al. [104] konnte auch gezeigt werden, dass die resultierende Gestalt der Nanopartikel stark von deren anfänglicher Größe abhängt. Durch diese wird maßgeblich die maximale Temperatur innerhalb des Partikels bestimmt, welche sich während der Ionenbestrahlung ausbildet. In Abbildung 2.9 ist der Anteil des verdampften bzw. geschmolzenen Materials (V_{\max}/V_0) der Nanopartikel mit ihrer anfänglichen Größe korreliert. 'Verdampft Material' bezeichnet dabei Nanopartikel, deren Temperatur oberhalb des jeweiligen Siedepunkts liegt. Aufgrund der Einbettung in eine Matrix kann sich allerdings keine dampfförmige Phase ausbilden. Für die simulierte Bestrahlung mit einem 74 MeV Kryptonion ergibt sich, dass Partikel mit Durchmessern unterhalb von ungefähr 10 nm eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes erreichen, wodurch diese instabil werden und sich folglich nicht elongieren. Bei Partikeln mit Durchmessern zwischen 10 und 30 nm kann das 'Verdampfen' vernachlässigt werden - dafür schmelzen diese allerdings komplett auf. Komplette geschmolzene Partikel dehnen sich entlang der geschmolzenen Ionenspur aus und werden damit elongiert bzw. bilden Nanodrähte. Im nächsten Größenbereich, von 30 bis ungefähr 70 nm, werden nur Teile der Partikel aufgeschmolzen, welche sich folglich auch nur leicht deformieren. Für noch größere Partikel ist das Aufschmelzen vernachlässigbar; sie bleiben sphärisch.

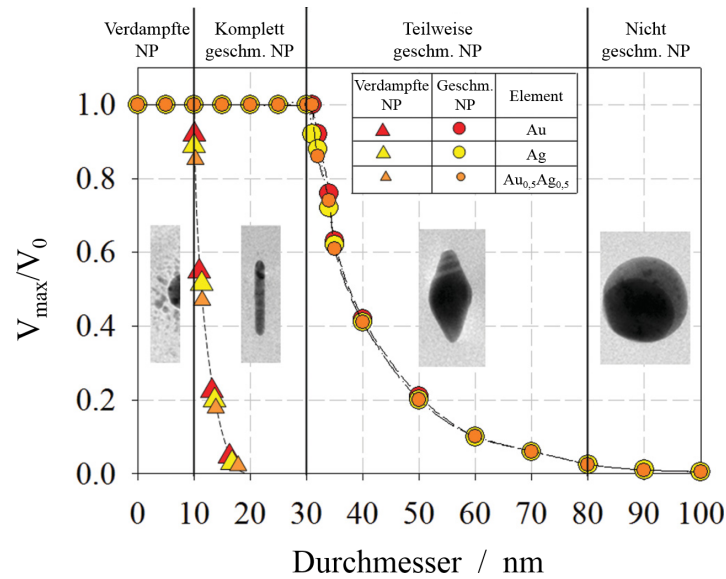


Abbildung 2.9: Simulierte maximale Anteile (V_{\max}/V_0) des verdampften (Dreiecke) bzw. geschmolzenen (Kreise) Partikelmaterials in Abhängigkeit von den Ausgangsdurchmessern (nach [104]). Die Simulation wurde für Nanopartikel aus Gold und Silber sowie einer Legierung aus beiden durchgeführt. In den vier Bereichen sind die resultierenden Partikel bei den entsprechenden Ausgangsdurchmessern und einer Bestrahlung mit Kryptonionen (74 MeV, $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) dargestellt.

An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass bei dieser Simulation immer nur der Einschuss eines Kryptonions betrachtet wurde. Für eine Elongation von Nanopartikeln sind allerdings viele eingeschossene Ionen nötig, da sich jeweils nur ein sehr kleiner Anteil des Nanopartikels in die geschmolzene Ionenspur ausdehnt. Der in Abbildung 2.9 gezeigte Nanodraht eines ursprünglich 20 nm großen Nanopartikels wurde bei der verwendeten Fluenz von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ungefähr von 10^4 Ionen getroffen.

Die hier gezeigte Untersuchung des Mechanismus der Elongation von Nanopartikeln wurde an in Quarzglas eingebetteten Gold- bzw. Silberpartikeln durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Lithiumniobat als einbettendes Medium verwendet, wobei der hier gezeigte Ablauf der Elongation aufgrund der ähnlichen thermischen Eigenschaften von LiNbO_3 und SiO_2 vergleichbar ist.

2.8 Optische Eigenschaften elongierter Nanopartikel

Bei der Elongation von Nanopartikeln kann eine Veränderung der Eigenschaften in den Extinktionsspektren beobachtet werden. Dies wurde zum Beispiel von Oliver et al. [58] an in Quarzglas eingebetteten Silbernanopartikeln untersucht. Dazu wurden die anfänglich ungefähr 5 nm großen Partikel mit 8 MeV Siliziumionen bis zu einer Fluenz von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ be-

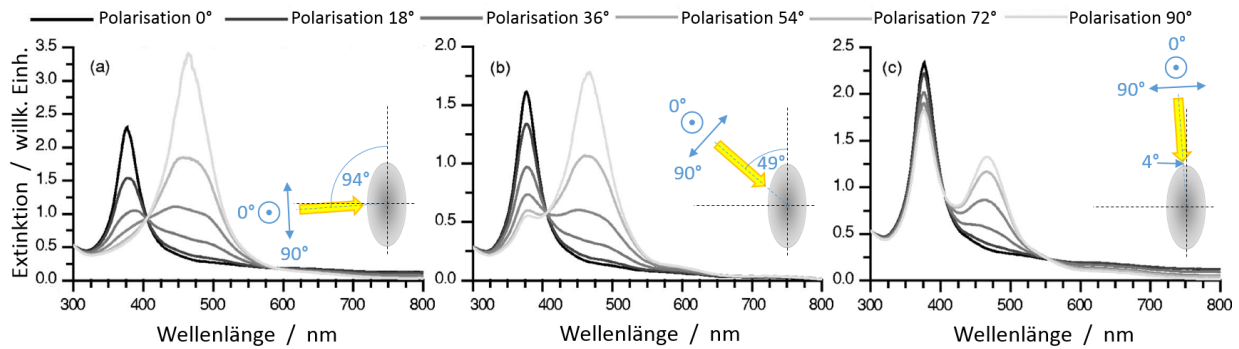


Abbildung 2.10: Extinktionsspektren von elongierter Nanopartikel für verschiedene Richtungen des einfallenden Lichts (nach [58]). Die Richtung des Lichteinfalls sowie dessen Polarisation ist in den jeweiligen Abbildungen angegeben.

strahlt. Die Extinktionsspektren dieser Partikel sind in Abbildung 2.10 für drei Richtungen des einfallenden Lichts und jeweils verschiedenen Polarisationen dargestellt. Beim nahezu senkrechten Lichteinfall bezüglich der Rotationsachse (lange Halbachse) der Partikel ist eine Aufspaltung der ursprünglich bei 400 nm liegenden Plasmonenresonanz in zwei, bei ungefähr 380 und 470 nm liegende Resonanzen, zu erkennen (Abb. 2.10.a). Die beiden Resonanzen sind der longitudinalen und den transversalen plasmonischen Moden des Partikels zuzuordnen [59, 60]. Die Intensitäten der Resonanzen sind folglich von der Polarisation des Lichts abhängig: Ist diese entlang der langen Achse ausgerichtet, dominiert die langwellige Resonanz (longitudinale Mode), bei einer Ausrichtung entlang der kurzen Achse die kurzwellige (transversale Mode). Erfolgt der Lichteinfall in einem Winkel von 49° zur Rotationsachse, stimmen die Positionen der beiden resultierenden Resonanzen mit denen bei senkrechtem Lichteinfall überein. Allerdings bleibt die kurzwellige Resonanz bei einer Polarisation von 90° noch sichtbar, da diese Polarisation aufgrund der Richtung des einfallenden Lichts eine Komponente parallel zur kurzen Achse hat. Bei einem nahezu parallel zur Rotationsachse erfolgenden Lichteinfall (Abb. 2.10.c) ist die Intensität der kurzwelligen Plasmonenresonanz für alle Polarisationen sehr hoch, während die langwellige Resonanz viel schwächer als bei den beiden anderen Einfallsrichtungen des Lichts ist. Dies liegt daran, dass der Anteil der Polarisation entlang der langen Achse sehr klein ist. Würde der Lichteinfall parallel zur Rotationsachse erfolgen, könnte die langwellige Resonanz nicht mehr beobachtet werden.

Die Verwendung von elongierten Nanopartikeln bietet damit die Möglichkeit, allein durch das Aspektverhältnis die Lage der Plasmonenresonanzen einzustellen und eine der Resonanzen durch die Polarisation und Richtung des einfallenden Lichts auszuwählen. Damit lassen sich zum Beispiel disperse Filter realisieren, welche auf die Polarisation des Lichts sensitiv sind.

Die Simulation der Extinktionsspektren elongierter Nanopartikel ist aufgrund der nichtsphärischen Form im Rahmen der Mie-Theorie nicht möglich. In Abschnitt 3.2 wird eine Simulation basierend auf der Finite-Elemente-Methode vorgestellt, welche dies ermöglicht.

Kapitel 3

Simulation der Extinktionsspektren metallischer Nanopartikel

3.1 Berechnung der SPR sphärischer Nanopartikel im Rahmen der Mie-Theorie

3.1.1 Grundlagen der Berechnung

Für die Berechnung der Extinktionsspektren eingebetteter Nanopartikel wurde von Jura Rensberg [113] ein auf der Mie-Theorie beruhendes Programm entwickelt. Im Gegensatz zu vielen häufig verwendeten Programmen ist es mit diesem möglich, sowohl die Doppelbrechung von Lithiumniobat als auch die Schädigung durch die Ionenimplantation zu berücksichtigen. Dafür werden eine Reihe von Parametern benötigt: Die Größenverteilung der Nanopartikel, ihre dielektrische Funktion und der Brechungsindex von LiNbO_3 für eine gegebene Polarisation und Schädigung.

Die Größenverteilung der Nanopartikel kann mittels (S)TEM-Aufnahmen ermittelt werden (siehe Abschnitt 4.3). Zur Bestimmung der dielektrischen Funktionen von Gold- und Silbernanopartikeln wurde Gleichung 2.7 aus Abschnitt 2.4 benutzt. Die dielektrischen Funktionen der Volumenmaterialien stammen von Johnson und Christy [89]. Für Silber wurde eine Plasmaenergie von $\hbar\omega_p=9,17$ eV [114], eine Fermigeschwindigkeit in Energieeinheiten von $\hbar v_F=0,915$ eVnm [115] und eine Dämpfungskonstante $\hbar\gamma_\infty=0,021$ eV [114] eingesetzt. Die verwendeten Werte für Gold sind $\hbar\omega_p=8,99$ eV, $\hbar v_F=0,903$ eVnm und $\hbar\gamma_\infty=0,027$ eV [116]. Der phänomenologische A -Parameter für die größenabhängige Dämpfung wurde durch einen Vergleich mit Messungen auf $A = 2$ festgelegt (siehe [113]). Die Brechungsindizes von Lithiumniobat lassen sich mittels der temperaturabhängigen Sellmeier-Formel [117]

$$n_{o/a}(\lambda) = \sqrt{A_1 + \frac{A_2 + B_1 \cdot F}{\lambda^2 - (A_3 + B_2 F)^2} + B_3 F - A_4 \lambda^2} \quad (3.1)$$

berechnen, wobei

$$F = (T[^\circ\text{C}] - 24,5) \cdot (T[^\circ\text{C}] + 570,5) \quad (3.2)$$

ist und die Wellenlänge λ in μm eingesetzt wird. Die Koeffizienten A_i und B_i sind in Tabelle 3.1 sowohl für die ordentliche als auch die außerordentliche Richtung angegeben. In Abbildung 3.1.a ist der Verlauf der Brechungsindizes für beide Richtungen dargestellt. Der Brechungsindex entlang einer beliebigen Kristallrichtung lässt sich aus der Ellipsengleichung in Polarkoordinaten ableiten zu

$$n(\lambda, \varphi) = \frac{n_a}{\sqrt{1 - \tau^2 \cos^2(\varphi)}}, \text{ mit } \tau = \frac{\sqrt{n_o^2 - n_a^2}}{n_o}. \quad (3.3)$$

Dabei erfolgt der Lichteinfall entlang der x-Achse und φ bezeichnet den Polarisationswinkel.

Da bei der Ionenstrahlsynthese von in LiNbO_3 eingebetteten Nanopartikeln von einer starken Schädigung des bestrahlten Lithiumniobats ausgegangen werden kann (siehe Abschnitt 2.6),

Tabelle 3.1: Sellmeier-Koeffizienten für stöchiometrische LiNbO_3 [117].

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
n_o	4,913	0,1163	0,2201	0,0273	$0,94 \cdot 10^{-8}$	$3,98 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
n_e	4,546	0,0917	0,2148	0,0303	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$

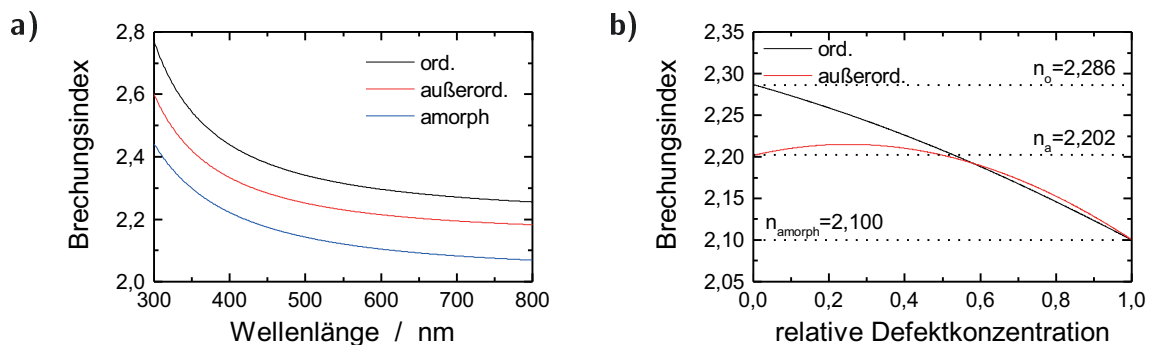


Abbildung 3.1: a) Wellenlängenabhängiger Brechungsindex von kristallinem LiNbO_3 (nach Gl. 3.1) und amorphem LiNbO_3 (nach Gl. 3.4). b) Entwicklung der Brechungsindizes von LiNbO_3 bei einer Erhöhung der relativen Defektkonzentration von 0 auf 1 (nach [118]). Die betrachtete Wellenlänge ist 633 nm.

sind auch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften und Brechungsindizes von geschädigtem und amorphem Lithiumniobat von Bedeutung [119]. Bei einer vollständigen Amorphisierung ist LiNbO_3 nicht mehr doppelbrechend sondern optisch isotrop. In diesem Fall lässt sich laut Hewig et al. [120] die wellenlängenabhängige Brechzahl mittels

$$n_{\text{amorph}} = \sqrt{1 + \frac{S_0 \cdot \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2}} \quad (3.4)$$

beschreiben (siehe Abb. 3.1.a), wobei $S_0 = 9,24 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ und $\lambda_0 = 183,4 \text{ nm}$ ist. Für den Fall einer nicht vollständigen Amorphisierung kann das Modell von Yin et al. [118] verwendet werden, welches die Abhängigkeit der Brechungsindizes von der relativen Defektkonzentration beschreibt (siehe Abb. 3.1.b). Besonderheiten bei diesem Verlauf sind zum Einen der nichtmonotone Verlauf des außerordentlichen Brechungsindizes und zum Anderen, dass LiNbO_3 bei einer relativen Defektkonzentration von über 0,6 positiv doppelbrechend wird.

3.1.2 Ergebnisse für Silbernanoartikel

Nach der Bestimmung der für die Simulation nötigen Materialparameter im vorherigen Abschnitt kann nun unter Verwendung von Gleichung 2.24 und den Entwicklungskoeffizienten a_n und b_n (Gl. 2.21 und 2.22) der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} bestimmt werden. Die nötigen Eingangsparameter sind das Partikelmaterial (Silber oder Gold), der Partikelradius R , die Wellenlänge λ , die Polarisierung φ und die Schädigung des LiNbO_3 (rel. Defektkonzentration). Im Folgenden werden nun die wichtigsten Ergebnisse der Simulationen von Silbernanoartikeln hinsichtlich verschiedener Partikelgrößen, LiNbO_3 -Schädigungen und Größenverteilungen vorgestellt.

Die Abhängigkeit der Extinktionsspektren von der Größe der Silbernanoartikel ist in Abbildung 3.2.a dargestellt. Die Polarisierung erfolgte entlang der ordentlichen Achse des ungeschädigten Lithiumniobats. Es zeigt sich, dass es bei größer werdenden Nanopartikeln zu einer Rotverschiebung der Plasmonenresonanz kommt. Außerdem nimmt die Höhe der Plasmonenresonanz mit steigenden Partikeldurchmessern zu (siehe auch Abb. 3.2.b). Bei den größeren Partikeln kann die zweite elektrische Multipolschwingung beobachtet werden, welche beim größten Partikel bei ungefähr 500 nm liegt. Der Einfluss der Größe der Silbernanoartikel wird in Abbildung 3.2.c genauer verdeutlicht. Diese zeigt die SPR-Position in Abhängigkeit von der Partikelgröße für in kristallinem (ord. und außerord. Polarisierung) und amorphem LiNbO_3 eingebettete Silbernanoartikel. Es zeigt sich in den drei Fällen eine ähnliche Rotverschiebung der Plasmonenresonanz, was den ähnlichen Dispersionsrelationen (siehe Abb. 3.1.a) geschuldet ist. Der von der Größe der Nanopartikel praktisch unabhängige vertikale Abstand der Kurven lässt sich später zur Bestimmung der Schädigung von LiNbO_3 ausnutzen (siehe Abschnitt 5.1.3).

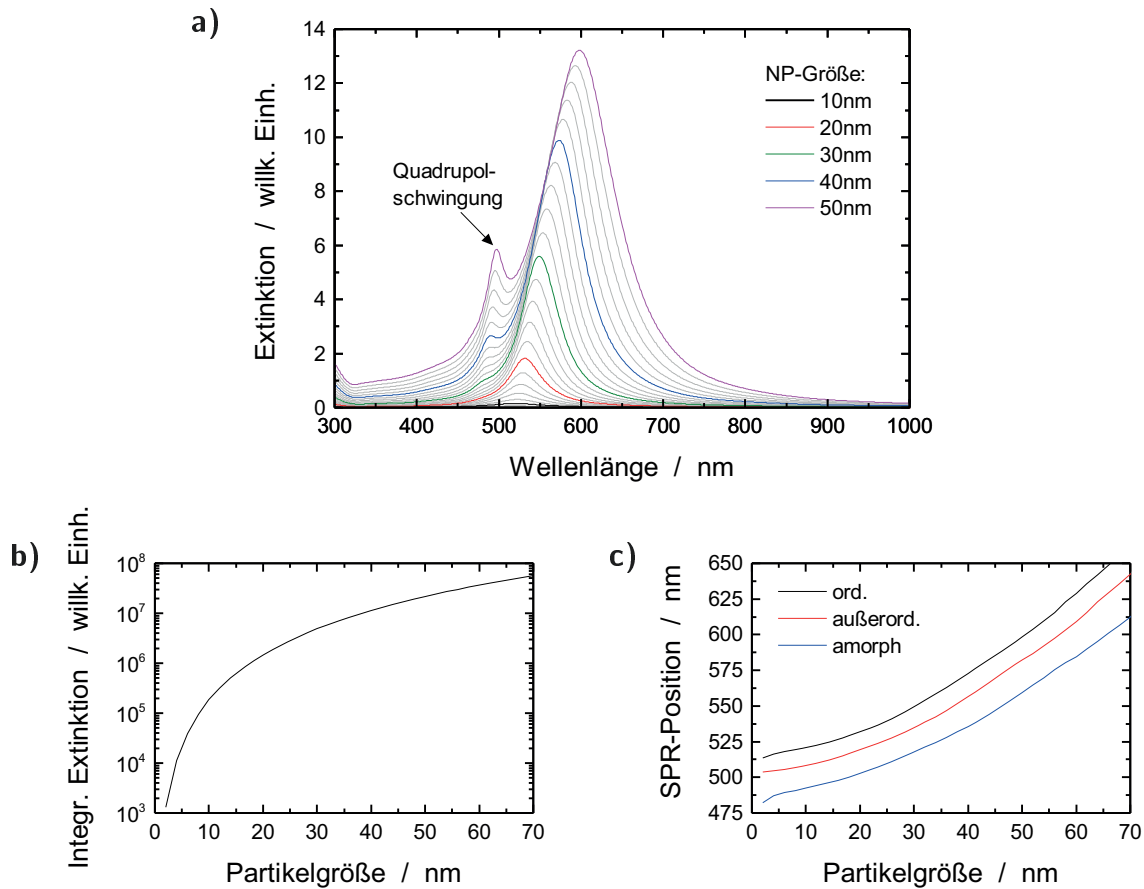


Abbildung 3.2: a) Simulierte Extinktionsspektren (ord. Polarisation) für Silbernanopartikel verschiedener Durchmesser in kristallinem LiNbO_3 . b) Über den Wellenlängenbereich von 300 bis 2000 nm integrierte Extinktion in Abhängigkeit von der Partikelgröße. c) Lage der Plasmonenresonanz von in kristallinem (ord. und außerord. Polarisation) und amorphem LiNbO_3 eingebetteten Silbernanopartikeln in Abhängigkeit von ihren Durchmessern.

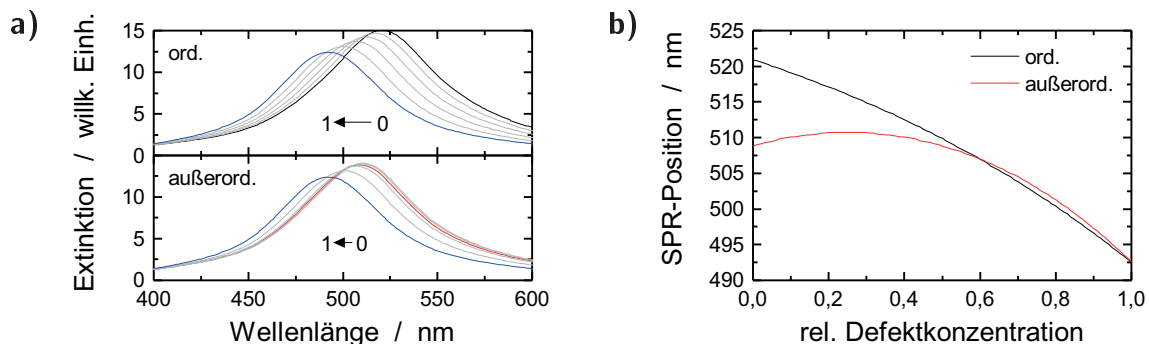


Abbildung 3.3: a) Verschiebung der Plasmonenresonanz von 10 nm großen Ag-Nanopartikeln in LiNbO_3 (ord. und außerord. Polarisation) für relative Defektkonzentrationen von 0 (kristallin) bis 1 (amorph). b) Verlauf der SPR-Position (ord. und außerord. Polarisation) in Abhängigkeit von der rel. Defektkonzentration.

Der Einfluss der Schädigung des umgebenden Lithiumniobats auf die Plasmonenresonanz von 10 nm großen Ag-Nanopartikeln ist in den Abbildungen 3.3.a und 3.3.b dargestellt. Bei einer Polarisierung entlang der ordentlichen Achse von LiNbO_3 kommt es zu einer gleichmäßigen Blauverschiebung der SPR-Position, wohingegen bei außerordentlicher Polarisierung die SPR erst etwas rotverschoben und dann ab einer rel. Defektkonzentration von 0,25 ins Blaue verschoben wird (vgl. Abb. 3.3.b). Bei einer relativen Defektkonzentration von 1 stimmen die Plasmonenresonanzen entlang beider Polarisationsrichtungen aufgrund der optischen Isotropie von amorphem LiNbO_3 überein.

Aufgrund der Erzeugung der Nanopartikel durch die Ionenstrahlsynthese (siehe Abschnitt 2.6) kommt es insbesondere durch das näherungsweise gaussförmige Implantationsprofil und die Ostwald-Reifung zu einer Größenverteilung der erzeugten Partikel (Abb. 3.4.a). So hergestellte Proben lassen sich folglich nicht durch die Simulation mit einer einzigen Partikelgröße beschreiben. Ist allerdings die Größenverteilung einer Probe aus S/TEM-Aufnahmen bekannt, lassen sich die Beiträge einzelner Partikelgrößen simulieren und mit ihrer Anzahl gewichtet aufsummieren. Ein Beispiel eines mit diesem Verfahren erhaltenen Extinktionsspektrums ist in Abbildung 3.4.b dargestellt. Die Größenverteilung dieser Simulation ist in Abbildung 3.4.b angegeben und stammt von einer bei 400 °C mit Silber implantierten LiNbO_3 -Probe (siehe Abschnitt 5.1). Es zeigt sich, dass aufgrund der höheren Extinktion größerer Partikel (Abb. 3.2.b) die Partikelklasse mit der höchsten Häufigkeit (5 nm), nur wenig zu dem Gesamtspektrum beiträgt. Dieses setzt sich hauptsächlich aus den Beiträgen der 9, 11 und 15 nm großen Partikel zusammen. Daher ist auch das Maximum des Gesamtspektrums (523,3 nm) deutlich gegenüber der 5 nm-Partikel (517,9 nm) verschoben.

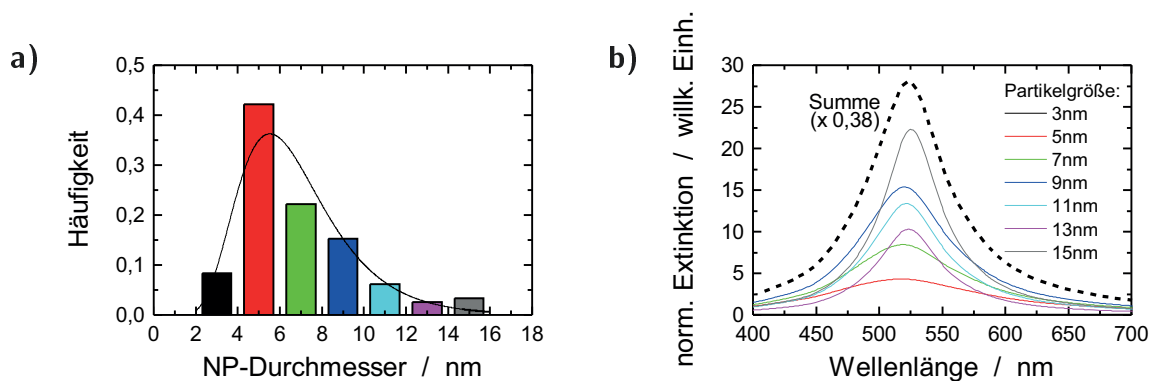


Abbildung 3.4: a) Größenverteilung der Ag-Nanopartikel einer bei 400 °C implantierten Lithiumniobatprobe. b) Simulierte Plasmonenresonanzen (ordentlich Polarisierung) für die einzelnen Partikeldurchmesser, gewichtet mit ihrer jeweiligen Häufigkeit und zusätzlich das aufsummierte Spektrum.

3.1.3 Ergebnisse für Goldnanopartikel

Bei der Berechnung der Extinktionsspektren von Goldnanopartikeln muss die dielektrische Funktion von Silber mit der von Gold ersetzt werden (siehe Abschnitt 3.1.1). In Abbildung 3.5 ist die simulierte Plasmonenresonanz eines 10 nm großen Goldnanopartikels im Vergleich zu einem gleichgroßen Silbernanopartikel dargestellt. Die SPR des Silberpartikels ist intensiver als die des Goldpartikels, was unter anderem an der geringen Dämpfung von Silber bei diesen Wellenlängen liegt [121]. Außerdem ist die Plasmonenresonanz des Goldpartikels um fast 100 nm zu der des Silberpartikels rotverschoben und auch signifikant breiter. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen dielektrischen Funktionen, insbesondere den für die Absorption verantwortlichen Imaginärteilen.

Analog zu den simulierten Extinktionsspektren der Silbernanopartikel aus dem letzten Abschnitt kommt es auch bei den Goldpartikeln zu einer Rotverschiebung bei steigender Partikelgröße. Außerdem nimmt die Intensität der Extinktion stark zu. Beides kann in Abbildung 3.6.a beobachtet werden, in der die SPR-Spektren für Partikelgrößen von 2 bis 50 nm für eine ordentliche Polarisierung dargestellt sind. Ähnlich den Ergebnissen für Silberpartikel kommt es auch bei größeren Goldnanopartikeln zur Ausbildung einer zweiten Multipolschwingung auf der kurzwelligen Seite der Resonanz.

Die Lage der Plasmonenresonanz ist in Abbildung 3.6.b über der Partikelgröße aufgetragen. Dabei wurde zum Einen von kristallinem Lithiumniobat (ord. und außerord. polarisiertes Licht) und zum Anderen von amorphem Lithiumniobat ausgegangen. Der resultierende Verlauf ist aufgrund der im Vergleich zu den Silberpartikeln identischen Umgebung sehr ähnlich, wobei die SPR-Positionen der Goldnanopartikel eine geringere Abhängigkeit von der Partikelgröße aufweisen.

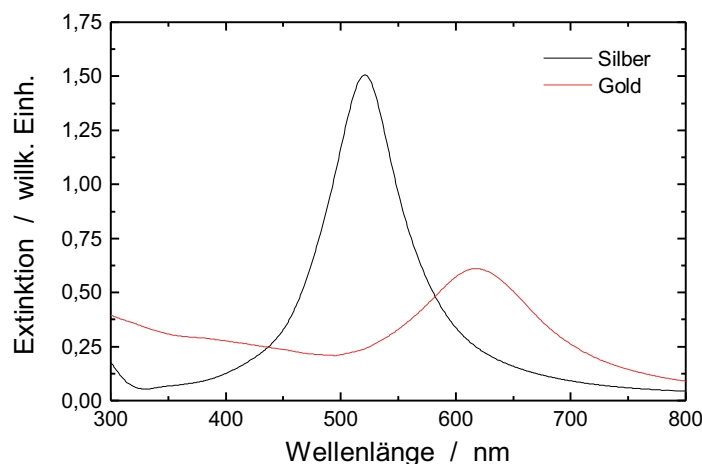


Abbildung 3.5: Simulierte Plasmonenresonanzen von 10 nm großen Silber- und Goldnanopartikeln, welche in kristallinem Lithiumniobat eingebettet sind. Das verwendete Licht ist parallel zur ordentlichen Achse von LiNbO_3 polarisiert.

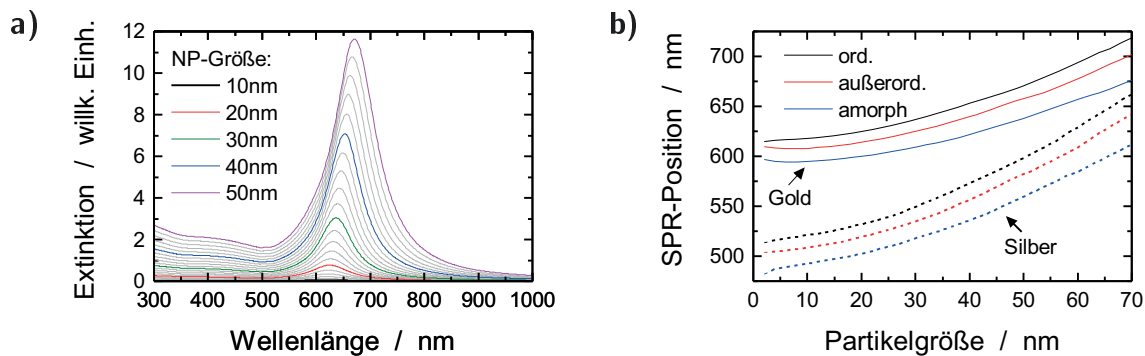


Abbildung 3.6: a) Simulierte Extinktionsspektren (ord. Polarisation) für Goldnanopartikel verschiedener Durchmesser in kristallinem LiNbO_3 . b) Lage der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit von der Größe der in kristallinem (ord. und außerord. Polarisation) und amorphem LiNbO_3 eingebetteten Goldnanopartikeln (durchgezogene Linien) im Vergleich zu Silberpartikeln (gestrichelte Linien).

3.2 Simulation der SPR elongierter Silbernanopartikel mit COMSOL

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Elongation von sphärischen Silbernanopartikeln durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen (siehe Abschnitt 2.7). Die Plasmonenresonanzen solcher elongierter Nanopartikel lassen sich allerdings nicht im Rahmen der Mie-Theorie berechnen, da diese nur für sphärische Partikel gültig ist. Es existieren zwar auch analytische Lösungen für die Wechselwirkung von Licht mit elongierten metallischen Nanopartikeln [122, 123], im Rahmen dieser Arbeit wurden die entsprechenden Extinktionsspektren allerdings mit dem Simulationsprogramm COMSOL Multiphysics von COMSOL AB [124] bestimmt. Dies erfolgte in Zusammenarbeit mit Shakeeb Bin Hasan [125]. COMSOL basiert auf der Finite-Elemente-Methode (FEM), welche gekoppelte Differentialgleichungen numerisch löst. Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen und Anwendungen der FEM ist in [126] zu finden. An dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Schritte der Methode zusammengefasst werden:

- Erstellung des Modells
 - Aufteilung des betrachteten Volumens in primitive geometrische Bereiche (Gittererzeugung)
 - Definition der Materialparameter der einzelnen Elemente
 - Bestimmung der Randbedingungen
 - Einsetzen der physikalischen Störung (angreifende Kraft, Wärmequelle, einfallende elektromagnetische Welle o.Ä.)

- Lösung der Gleichungen: Die physikalischen Eigenschaften jedes Elements werden mit mindestens einer Differentialgleichung beschrieben. Aus den Übergangsbedingungen zu den benachbarten Elementen resultiert ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Dieses wird unter Zuhilfenahme eines geeigneten numerischen Verfahrens möglichst exakt gelöst.
- Auswertung und Darstellung der Resultate

Bei der Modellierung von in Lithiumniobat eingebetteten Silbernanopartikeln wurden die gleichen Materialparameter wie bei der auf der Mie-Theorie basierenden Berechnung verwendet (siehe Abschnitt 3.1). Dies betrifft den Verlauf der Brechzahlen von Lithiumniobat (Gl. 3.1 und 3.4) sowie die größenabhängige dielektrische Funktion von Silber (Gl. 2.7).

Für den Vergleich der Resultate der COMSOL-Simulation und der Berechnung mittels Mie-Theorie wurden mit COMSOL die Extinktionsspektren von sphärischen Silbernanopartikeln verschiedener Größen in amorphem Lithiumniobat simuliert. In Abbildung 3.7.a sind stellvertretend die mit beiden Verfahren bestimmten Extinktionsspektren von 10 und 80 nm großen Partikeln dargestellt, wobei die Maxima der Dipolresonanzen jeweils auf 1 normiert wurden. Bei beiden Partikeln ergeben sich jeweils nahezu identische Spektren. Außerdem sind in Abbildung 3.7.b die SPR-Positionen der simulierten Extinktionsspektren über der Größe der Partikel aufgetragen. Auch hier stimmen die Ergebnisse von COMSOL und Mie-Theorie überein. Im Grenzfall sphärischer Partikel liefern folglich beide Verfahren identische Ergebnisse. Dazu sei an dieser Stelle allerdings angemerkt, dass der Rechenaufwand für ein Extinktionsspektrum mit COMSOL um mehr als vier Größenordnungen höher ist als bei der Verwendung der Mie-Theorie. Dafür erlaubt die Verwendung von COMSOL unter anderem die Simulation der Extinktionsspektren elongierter Nanopartikel.

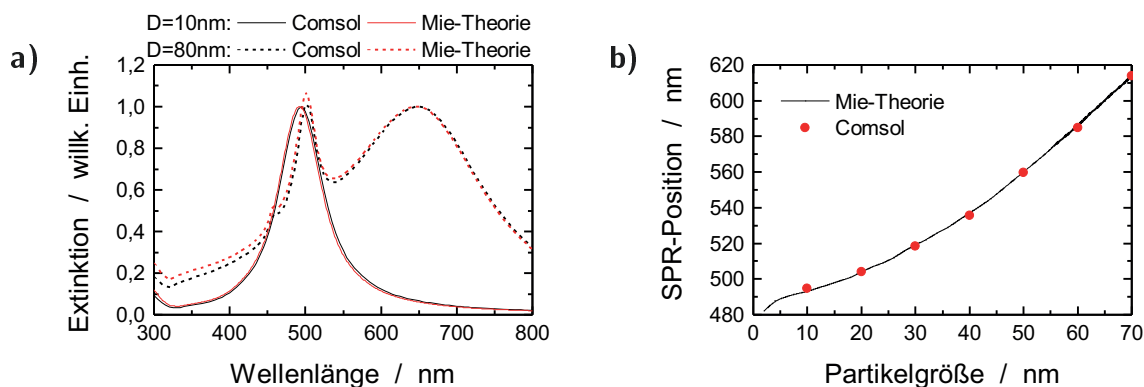


Abbildung 3.7: Vergleich der Simulationsergebnisse für sphärischer Partikel bei der Verwendung von COMSOL bzw. der Mie-Theorie. In (a) sind die Extinktionsspektren von 10 und 80 nm großen Silbernanopartikeln in amorphem LiNbO_3 dargestellt und in (b) die SPR-Positionen in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

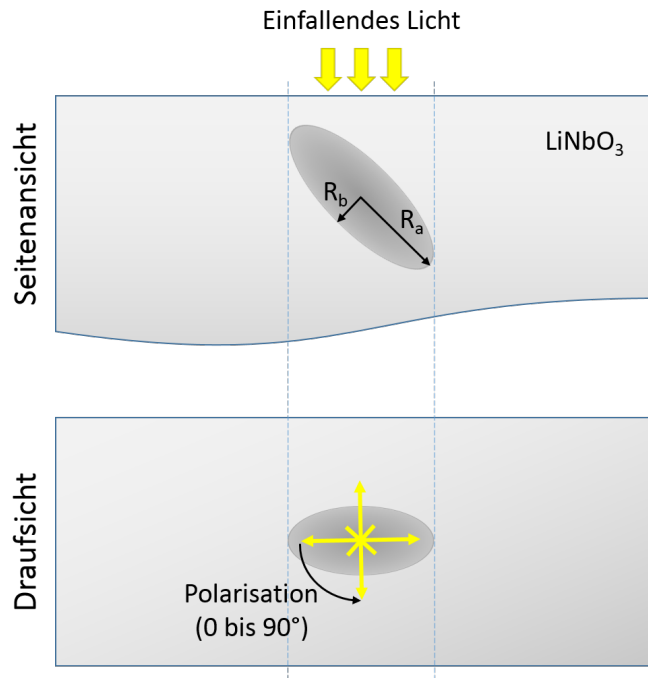


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des für COMSOL verwendeten Modells.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell für die COMSOL-Simulation von elongierten Partikeln ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Die Ausrichtung der Nanopartikel sowie die Richtung und Polarisation des einfallenden Lichts entspricht den in Kapitel 7 verwendeten Partikeln bei der Aufnahme der polarisationsabhängigen UV/Vis-Spektren. Der Ellipsoid besitzt eine lange Halbachse (Rotationsachse) der Länge R_a und zwei kurze Halbachsen der Längen R_b . Die Rotationsachse ist um 45° zur Probenoberfläche geneigt und das Licht fällt senkrecht zur Probenoberfläche ein. Bei einer Polarisation des einfallenden Lichts von 90° ist diese parallel zu einer der beiden kurzen Halbachsen ausgerichtet, wodurch die transversale Plasmonenmode dominiert. Ist die Polarisation entlang der Projektion der langen Achse auf die Oberfläche ausgerichtet (0°), dominiert die longitudinale Mode. Aufgrund der nichtsphärischen Form der Nanopartikel kann die radienabhängige Dämpfung aus Gleichung 2.6 nicht ohne Weiteres verwendet werden. Eine näherungsweise Berücksichtigung der größenabhängigen Dämpfung kann über die Definition eines effektiven Radius

$$R_{\text{eff}} = \sqrt[3]{R_a R_b^2} \quad (3.5)$$

erfolgen. Dieser nähert die größenabhängige Dämpfung des Rotationsellipsoids mit der einer Kugel (Radius R_{eff}) mit gleichem Volumen an. Die Näherung ist natürlich nur für Partikel mit Aspektverhältnissen nahe 1 gültig.

Die unter Verwendung dieser Dämpfung simulierten Extinktionsspektren von elongierten Silbernanopartikeln mit langen Halbachsen R_a von 20 nm und Aspektverhältnissen zwischen

1 und 5 ($R_b=20\ldots4\text{ nm}$) sind in Abbildung 3.9.a dargestellt. Es ergibt sich eine Aufspaltung der Plasmonenresonanz und eine Zunahme des Abstands der SPR-Positionen mit größer werdenden Aspektverhältnissen. Diese sind in Abbildung 3.9.b über dem Aspektverhältnis aufgetragen. Bei der langwelligen Resonanz ergibt sich eine näherungsweise lineare Abhängigkeit zum Aspektverhältnis, wohingegen die Position der kurzwelligen Resonanz asymptotisch gegen ungefähr 400 nm verläuft. Außerdem ergeben die SPR-Positionen, dass die langwelligen Resonanzen rotverschoben zu denen sphärischer Partikel mit $R = R_a$ und die kurzwelligen Resonanzen blauverschoben zu denen sphärischer Partikel mit $R = R_b$ sind (siehe Abb. 3.7.b). In Abbildung 3.9.c sind die Extinktionsspektren eines Partikels mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 1,67 für verschiedene Polarisationen des einfallenden Lichts dargestellt. Bei einem Polarisationswinkel von 0° besitzt die Polarisation Komponenten entlang der langen und

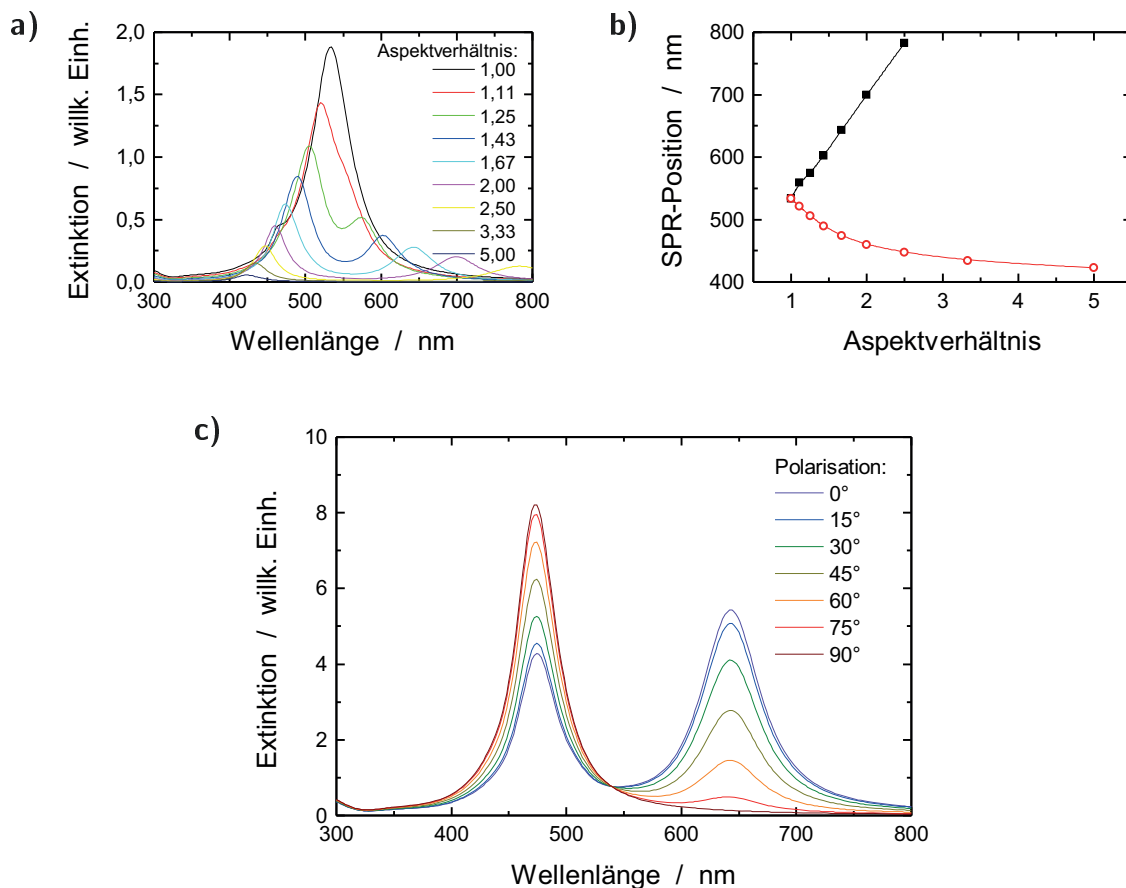


Abbildung 3.9: a) Mit COMSOL simulierte Extinktionsspektren von elongierten Silbernanopartikeln mit einer langen Halbachse von 20 nm und Aspektverhältnissen von 1 bis 5. Die Rotationsachsen bilden mit dem einfallenden Licht einen Winkel von 45° und die Polarisation des Lichts beträgt 45° (siehe Abb. 3.8). b) Lage der jeweils kurz- und langwelligen Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis eines 40 nm langen Partikels. c) Einfluss der Polarisation auf das Spektrum eines ebenfalls 40 nm langen Partikels mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 1,67.

einer kurzen Halbachse des Partikels, wodurch im Spektrum zwei ähnlich intensive Resonanzen bei ungefähr 473 und 643 nm zu beobachten sind. Wird eine Polarisationsrichtung von 90° verwendet, verschwindet die langwellige Resonanz, da die Polarisation keine Komponente entlang der langen Halbachse des Partikels besitzt. Außerdem steigt die Intensität der kurzwelligen Resonanz gegenüber der 0° -Polarisation an. Der hier gezeigte Verlauf der Plasmonenresonanzen für verschiedene Polarisierungen des einfallenden Lichts stimmt qualitativ sehr gut mit dem von Oliver et al. [58] beobachteten aus Abbildung 2.10.b überein.

Kapitel 4

Experimentelles Vorgehen

4.1 Ionenstrahlsynthese

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silber- und Goldnanopartikel wurden mit Hilfe der Ionenstrahlsynthese erzeugt (siehe Abschnitt 2.6). Dazu wurden Lithiumniobatproben mit den entsprechenden Ionen in den Beschleunigern ROMEO und JULIA des Instituts für Festkörperphysik der Universität Jena bestrahlt. Für die Implantation der Silberionen wurde die maximal mögliche Energie des Implanters ROMEO von 380 keV und eine Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ verwendet. Die Ionenstromdichte betrug ungefähr $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, woraus sich eine Implantationsdauer von ungefähr 5 Stunden ergab.

Abbildung 4.1.a zeigt die mit SRIM [127] und TRIDYN [128] simulierten, sowie durch RBS (siehe Abschnitt 4.3) gemessenen, Konzentrationsprofile der Silberimplantation. Das gemessene Silberprofil zeigt aufgrund des Oberflächenabtrags durch die eingeschossenen Ionen (Sputtern) eine relativ hohe Silberkonzentration an der Probenoberfläche. Da dies bei der dynamischen TRIDYN-Simulation berücksichtigt wird, zeigt diese im Gegensatz zu der SRIM-Simulation ein der RBS-Messung ähnliches Konzentrationsprofil. Dies bestätigt, dass die Verwendung von dynamischen Simulationen bei hohen Fluenzen sinnvoll ist.

Bei der Goldimplantation wurde die Energie der Goldionen so gewählt, dass die Lage des Implantationsprofils möglichst gut mit dem der Silberimplantation übereinstimmt (Abb. 4.1.a). Dies entspricht einer Energie von 640 keV, welche im Tandetron JULIA realisiert wurde. Aufgrund der Funktionsweise dieses Beschleunigers war die Stromdichte der Goldionen auf ungefähr $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ begrenzt. Da dies mehr als eine Größenordnung geringer als bei der Silberimplantation ist, wurde die Goldimplantation nur bis zu einer Fluenz von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ durchgeführt. Daraus resultierte eine Implantationsdauer von ungefähr 14 Stunden.

Durch die hohen Fluenzen der Implantationen werden Silber- und Goldkonzentrationen im Prozentbereich erreicht, welche über der Löslichkeitsgrenze in LiNbO_3 liegen. Diese ist zwar im Fall von Silber und Gold nicht bekannt, die Werte von z.B. Erbium mit $\approx 0,2 \text{ at.}\%$ [129]

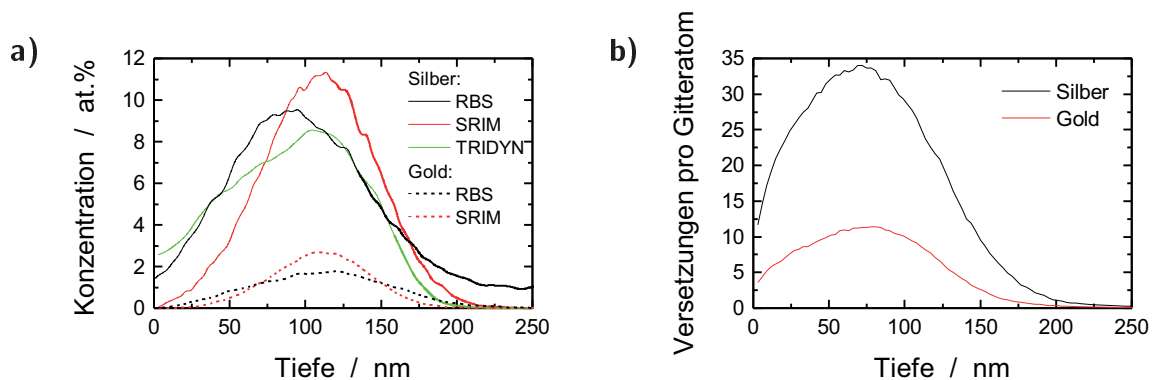


Abbildung 4.1: a) Mit SRIM und TRIDYN simulierte, bzw. mit RBS gemessenes Konzentrationsprofil einer Raumtemperaturimplantation von Silber (380 keV, 10^{17} cm^{-2}) in LiNbO_3 . Die dynamische Simulation mit dem Programm TRIDYN berücksichtigt sowohl die Änderung der Zusammensetzung der Probe als auch den Oberflächenabtrag durch das Sputtern. Außerdem ist das mittels SRIM und RBS bestimmte Konzentrationsprofil einer Goldimplantation (640 keV, $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) dargestellt. b) SRIM-Simulation der Lithiumniobatschädigung bei der Silber- und Goldimplantation aus (a).

deuten allerdings auf eine Löslichkeit von unter einem Prozent hin. Folglich ist zu erwarten, dass es bereits bei der Ionenimplantation zur Ausscheidung von metallischen Nanopartikeln kommt.

Aufgrund der hohen Fluenzen bei der Ionenstrahlsynthese wird das bestrahlte Lithiumniobat stark geschädigt. Die mit SRIM simulierte Schädigung des Lithiumniobats durch die Silber- und Goldimplantationen ist in Abbildung 4.1.b über der Tiefe aufgetragen. Aufgrund der höheren Fluenz der Silberimplantation ist die maximale Schädigung mit ungefähr 30 Versetzungen pro Gitteratom höher als die der Goldimplantation mit rund 10 Versetzungen pro Gitteratom. Bei einer Vernachlässigung der Ausheilung von Defekten während der Implantation kann vereinfacht von einer Amorphisierung der Probe ausgegangen werden, wenn jedes Gitteratom genau einmal versetzt wird. Daher ist sowohl bei der Silber- als auch der Goldimplantation eine vollständige Amorphisierung des bestrahlten Lithiumniobats zu erwarten. Zusätzlich zu den Raumtemperaturimplantationen wurden auch Implantationen bei 400 °C durchgeführt, bei denen aufgrund der dynamischen Ausheilung eine Verringerung der Anzahl der Defekte zu erwarten ist. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der durch die Implantation erzeugten Defekte ist die anschließende Temperaturbehandlung.

4.2 Ausheilmethoden

Aufgrund der Bildung von Defekten während der Ionenstrahlsynthese wurde durch die Verwendung verschiedener Ausheilprozeduren versucht, die Kristallqualität nach der Implantation wiederherzustellen.

Die verwendeten Methoden sind

- die sukzessive isochrone Kurzzeitausheilung bei Temperaturen von 300 bis 900 °C in Stufen von 50 °C für je 30 s,
- die sukzessive isotherme Langzeitausheilung bei 400, 500 und 600 °C für Zeiten von 5 bis 1280 min,
- die sukzessive isotherme Ausheilung für 30 bis 300 s bei 1000 °C und
- die Ausheilung bei 600 °C unter feuchter Sauerstoffatmosphäre.

Für die Kurzzeitausheilung (*Rapid Thermal Annealing* - RTA) wurde eine selbstgebaute Anlage verwendet, welche im Wesentlichen aus einer evakuierbaren Kammer und zwei Graphit-Heizstreifen besteht. Zwischen diesen Graphitstreifen werden die Proben positioniert. Anschließend wird die Kammer evakuiert und eine Argonatmosphäre von rund 200 mbar eingestellt. Die Graphitstreifen können mittels einer regelbaren Stromversorgung auf Temperaturen zwischen 300 und 900 °C geheizt werden, wobei die typische Heizrate ungefähr 35 °C/s beträgt (siehe Temperaturverlauf in Abb. 4.2.a). Die Temperatur der Proben kann mit zwei verschiedenen Verfahren bestimmt werden: Zum Einen befindet sich zwischen den Graphitstreifen ein Thermoelement (Typ S), wodurch Temperaturen mit einer Genauigkeit von 10 °C gemessen werden konnten, zum Anderen ist eine Photodiode an die Anlage angeschlossen, mit deren Hilfe eine Temperaturbestimmung und automatisierte Temperaturregelung ab ungefähr 600 °C erfolgen kann.

Die Langzeitausheilung erfolgte auf dem Bornitridheizelement des Hochtemperatur-Heiztargets des Implanters ROMEO. Die Maximaltemperatur auf diesem Halter beträgt ungefähr 800 °C. Der Temperaturverlauf einer 320-minütigen Ausheilung bei 400 °C ist exemplarisch in Abbildung 4.2.b dargestellt. Die Heizrate betrug ungefähr 35 °C/min. Die Probenkammer war während der Ausheilung evakuiert und der Druck lag typischerweise im niedrigen 10^{-6} mbar-Bereich.

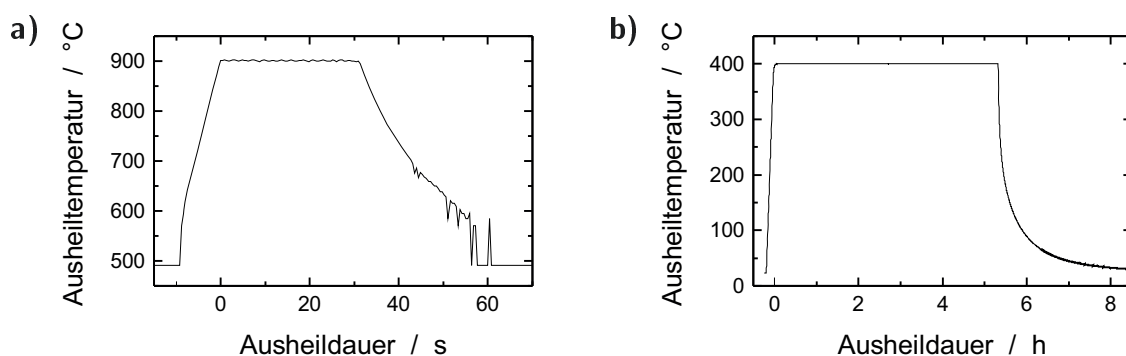


Abbildung 4.2: Temperaturverlauf der verschiedenen Ausheilmethoden: Kurzzeitausheilung bei 900 °C für 30 s, gemessen mit einer Photodiode (a) und Langzeitausheilung bei 400 °C für 320 min auf dem Bornitridheizelement (b).

Besonders vielversprechend für die Rekristallisation von LiNbO_3 ist laut De Sario et al. [78] die Ausheilung in einer feuchten Sauerstoffatmosphäre. Es wird angenommen, dass es bei der Anwesenheit von Wasserdampf während der Ausheilung zu einer Eindiffusion von Protonen kommt und sich $(\text{Li}_{1-x}\text{H}_x)\text{NbO}_3$ -Moleküle bilden [78, 130]. Dies soll die Bildung von LiNb_3O_8 verhindern, da die eindiffundierenden Protonen das ausdiffundierende Lithium kompensieren. Für die Ausheilung in feuchtem Sauerstoff wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Rohrofen verwendet, an welchem sich durch eine Gaszuleitung ein konstanter Sauerstofffluss einstellen lässt. Um diesen anzufeuchten, wurde er durch einen mit Wasser gefüllten Glaskolben geleitet, welcher durch eine Heizplatte auf 90°C erhitzt wurde. Der Rohrofen erlaubt Ausheiltemperaturen bis über 800°C und hat eine typische Heizrate von $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 Charakterisierungsverfahren

(Raster-)Transmissionselektronenmikroskopie

Die Bestimmung der Größenverteilung der eingebetteten Nanopartikel erfolgte mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM) in einer Zweistrahlanlage von FEI (Helios NanoLab 600i). Dazu wurde der fokussierte Elektronenstrahl aus der Feldemissionskathode der Anlage verwendet, welcher eine maximale Beschleunigungsspannung von 30 kV und eine maximale Auflösung von $\approx 1\text{ nm}$ besitzt. Der verwendete STEM-Detektor befindet sich unterhalb der durchstrahlten Probe (Transmissionsgeometrie) und weist 10 Felder auf, welche für Hell- und Dunkelfeldmessungen sowie *High-Angle Annular Dark Field* (HAADF)-Untersuchungen verwendet werden können.

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem JEM 3010 von JEOL durchgeführt. Es besitzt eine Lanthanhexaborid-Kathode (LaB_6) und weist eine Beschleunigungsspannung von 300 kV auf. Es ermöglicht die Aufnahme von hochauflösenden Bildern, auf denen einzelne Atomreihen sichtbar werden, sowie Beugungsbildern. Außerdem ist es mit einem System für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy* - EDX) ausgestattet, welches die Aufnahme von Konzentrationsprofilen ermöglicht.

Für die Transmissionsmessungen müssen die Proben eine Dicke von unter 100 nm aufweisen. Daher wurden aus den makroskopischen Lithiumniobatproben durch Zielpräparation Lamellen mit Dicken von ungefähr 40 bis 80 nm hergestellt, wofür die Zweistrahlanlage von FEI verwendet wurde. Die wichtigsten Präparationstechniken sind von Langford [131] zusammengefasst worden. Hier sollen nur die wesentlichen Schritte der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Lamellenpräparation dargestellt werden:

1. Zuerst wird eine ungefähr $2 \times 10\ \mu\text{m}^2$ große Platin-Schutzschicht auf dem Bereich der Probe aufgebracht, aus dem die Lamelle entnommen werden soll. Dazu wird eine gas-

förmige platinhaltige Verbindung $((\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5))$ durch ein Gaseinlasssystem (*Gas Injection System* - GIS) zur Probe geführt und durch die Sekundärelektronen des Ionenstrahls aufgebrochen und damit ein Gemisch aus Platin, Kohlenstoff und Gallium sehr lokalisiert deponiert.

2. Anschließend wird der Ionenstrahl zum Abtragen der Bereiche um die Platin-Schutzschicht verwendet.
3. Die Spitze eines Mikromanipulators wird durch eine Platinabscheidung an der Lamelle fixiert und die Lamelle mit einem schrägen Schnitt von der Probe gelöst.
4. Die Lamelle wird mit dem Mikromanipulator an ein geeignetes TEM-Netz gefahren und mittels Platinabscheidung fixiert. Danach wird die Lamelle von dem Mikromanipulator durch den Ionenstrahl abgetrennt.
5. Ein Teil der Lamelle wird mit dem Ionenstrahl ausgedünnt, bis die Dicke weniger als 100 nm beträgt.

Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Die Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der tiefenabhängigen Zusammensetzung und Schädigung von oberflächennahen Schichten. Eine detaillierte Beschreibung dieses Messverfahrens ist in [132] und [133] zu finden, weshalb hier nur ein kurzer Überblick über das Verfahren gegeben werden soll. Bei der RBS wird eine Probe mit leichten Elementen im MeV-Bereich bestrahlt. Die Energieverteilung der von den Atomen der Probe elastisch zurückgestreuten Ionen wird mittels eines energiesensitiven Detektors gemessen und hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: der Masse der Atome an denen sie streuen und der Energieverlust der Ionen auf dem Weg *in* die Probe und *aus* der Probe heraus. Es ergibt sich bei senkrechter Bestrahlung eine gemessene Ionenenergie

$$E = k \left[E_0 - \int_0^z \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{in}} dx \right] - \int^{z/\cos\vartheta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{aus}} dx, \quad (4.1)$$

mit dem kinematischen Faktor

$$k = \left[\frac{\cos(\vartheta) + \sqrt{\left[\frac{m_2}{m_1} \right]^2 - \sin^2(\vartheta)}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right]^2. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet E_0 die Energie der eingeschossenen Ionen, z die Tiefe des Stoßes, $\left(\frac{dE}{dx} \right)$ den Energieverlust pro Weglänge, ϑ den Rückstreuwinkel und m_1 und m_2 die Massen von Projektil und Streuatom. Ein wichtiger Effekt tritt bei RBS-Messungen kristalliner Proben auf. Ist die

Probe mit einer niedrig indizierten Achse zum einfallenden Analysestrahl ausgerichtet (*aligned*), können die eingeschossenen Ionen entlang der durch die Atome der Probe gebildeten Kanäle geführt und die Rückstreuung $Y_{\text{aligned}}(z)$ stark verringert werden (*Rutherford Backscattering Spectrometry / Channeling* - RBS/C). Bei idealen Kristallen würde nur eine Rückstreuung an der Oberfläche zu beobachten sein, wohingegen es bei realen Kristallen aufgrund von Gitterschwingungen und intrinsischen Defekten zu einer Dekanalisation und damit einem Ansteigen der Rückstreausbeute in größerer Tiefe kommt. Bei einer nicht ausgerichteten Probe (*random*) kommt es zu keiner Kanalisation und damit ist die Rückstreausbeute Y_{random} größer als Y_{aligned} . Wird ein Kristall zum Beispiel durch eine Ionenimplantation geschädigt, ist die Rückstreausbeute im geschädigten Bereich erhöht und es wird die Minimalausbeute $\chi_{\text{min}}(z)$ definiert als

$$\chi_{\text{min}}(z) = \frac{Y_{\text{aligned}}(z)}{Y_{\text{random}}(z)}. \quad (4.3)$$

Aus dieser Minimalausbeute lässt sich mit Hilfe des Computerprogrammes DICADA (*Dechanneling of Ions in Crystals and Defect Analysis* [134]) die relative Defektkonzentration $n_{\text{def}}(z)$ berechnen. Das Programm beschreibt die gemessene Dekanalisation unter der Annahme von Punktdefekten.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen RBS/C-Spektren wurden mit dem 3 MV Tandetron-Beschleuniger JULIA der FSU Jena durchgeführt. Durch die Verwendung von 6 MeV He^{++} -Ionen konnte erstmals eine Separierung der Rückstreausbeuten an den Niob- und Silberatomen bis in eine Tiefe von ca. 250 nm erreicht werden. Bei den RBS-Messungen der goldimplantierten Proben wurden He^{++} -Ionen mit Energien von 2,7 MeV verwendet, welche zu einer ausreichenden Trennung der an Niob und Gold gestreuten Ionen führten.

Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (*X-Ray Diffraction* - XRD) wurden am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Für die Messungen in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie wurde ein Bruker D8 Discover XRD Aufbau mit monochromatischer Kupfer $K\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Die Messungen erlauben einen Rückschluss auf die Kristallstruktur der untersuchten Probe.

UV/Vis-Spektroskopie

Die optische Charakterisierung der erzeugten Silbernanopartikel erfolgte mittels eines Varian Cary 5000 UV/Vis-Spektrometers im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm. Typischerweise betrug die Schrittweite 1 nm und die Scangeschwindigkeit 120 nm/min. Da die Messungen polarisationsabhängig durchgeführt werden sollten, wurde ein linearer Polarisator in den

Strahlengang gebracht. Ein Polarisationswinkel von 0° entspricht einer ordentlichen Polarisation und ein Polarisationswinkel von 90° einer außerordentlichen Polarisation bezüglich der Lithiumniobatprobe. Die in dieser Arbeit verwendete Extinktion $E(\lambda)$ ist definiert als

$$E(\lambda) = -\log \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right], \quad (4.4)$$

wobei $I_0(\lambda)$ die Intensität des einfallenden Strahls und $I(\lambda)$ die Intensität des transmittierten Strahls ist.

4.4 Hochenergiebestrahlung

Die in Abschnitt 2.7 beschriebene Elongation von eingebetteten Nanopartikeln wurde durch die Ionenbestrahlung über einen großen Energiebereich untersucht. Elektronische Energieverluste von 8,1 bis 11,4 keV/nm an der Probenoberfläche konnten durch die Verwendung von 18 bis 26 MeV Kryptonionen realisiert werden, wobei die Fluenzen zwischen 10^{12} und 10^{15} cm^{-2} lagen. Diese Bestrahlungen wurden an den iThemba LABS in Südafrika durchgeführt. An der Australian National University in Canberra wurden elektronische Energieverluste von 13,7 bis 27,5 keV/nm an der Oberfläche durch die Bestrahlung mit 54 bis 185 MeV Goldionen erreicht. Diese erfolgten bei Fluenzen zwischen $1 \cdot 10^{12}$ und $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Die Eigenschaften aller verwendeten Ionen und deren elektronische Energieverluste an der Lithiumniobatoberfläche sind in Tabelle 4.1 angegeben. Letztere sind außerdem in Abbildung 4.3 über der Tiefe aufgetragen. Alle Bestrahlungen wurden im Hochvakuum ($\lesssim 10^{-6} \text{ mbar}$) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Durch die Bestrahlung von Lithiumniobat mit hochenergetischen Ionen mit elektronischen Energieverlusten von über 5 keV/nm kommt es zur Ausbildung von amorphen Ionenspuren

Tabelle 4.1: Auflistung der für die Elongation der eingebetteten Nanopartikel verwendeten Ionen mit ihren Eigenschaften und den Energieverlusten an der Lithiumniobatoberfläche, bestimmt mit dem Computerprogramm SRIM2013 [127]. Außerdem sind die aus den Messdaten von Meftah et al. [135] interpolierten effektiven Trackradien angegeben.

Ion	Masse [u]	Energie		elektr. Energieverlust [keV/nm]	effekt. Trackradius [nm]
		[MeV]	[MeV/u]		
Kr ¹³⁺	84	18	0,21	8,1	2,5±0,2
Kr ¹⁵⁺	84	26	0,30	10,0	3,0±0,2
Kr ¹⁶⁺	84	32	0,37	11,4	3,3±0,2
Au ⁷⁺	197	54	0,27	13,7	3,8±0,2
Au ¹³⁺	197	185	0,94	27,5	6,3±0,2

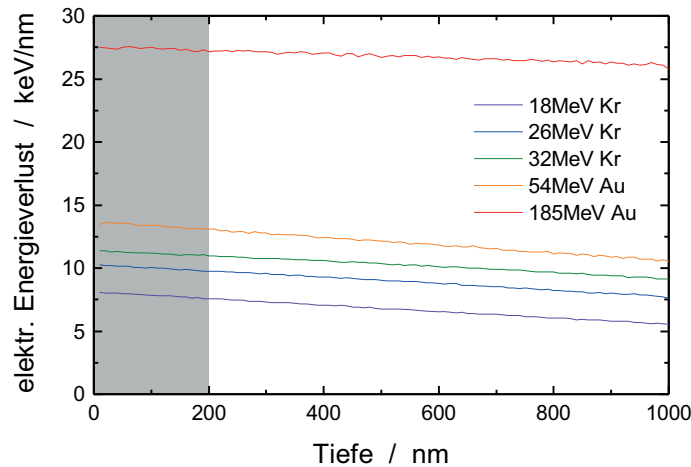


Abbildung 4.3: Der mit SRIM2013 [127] simulierte tiefenabhängige elektronische Energieverlust der verschiedenen Hochenergiebestrahlungen in Lithiumniobat. Der markierte Bereich deutet den Tiefenbereich an, in welchem sich die Silbernanopartikel befinden.

([136, 137], siehe Abschnitt 2.7). Meftah et al. [135] konnten zeigen, dass der effektive Radius der Ionenspuren (Trackradius) in LiNbO_3 hauptsächlich vom elektronischen Energieverlust der Ionen abhängt (Abb. 4.4.a). Außerdem verdeutlicht die Abbildung 4.4.a, dass der Trackradius auch von der Geschwindigkeit der Ionen beeinflusst wird: Schnelle und leichte Ionen ($\approx 10 \text{ MeV/u}$) erzeugen bei identischen elektronischen Energieverlusten etwas kleinere Trackradien als langsame und schwere Ionen ($\approx 0,1 \text{ MeV/u}$). Dieser Geschwindigkeitseffekt wurde bereits 1993 beschrieben [138].

Die Trackradien der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochenergiebestrahlungen wurden durch Interpolation der Daten aus Abbildung 4.4.a bestimmt und sind in Tabelle 4.1 angegeben. Mit diesen Radien kann für eine vorgegebene Ionenfluenz der Anteil der geschädigten Oberflächenschicht bestimmt werden. Der mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation bestimmte Verlauf des Anteils an amorphisiertem Lithiumniobat ist in Abbildung 4.4.b für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungen über der Fluenz aufgetragen. Dabei wurde angenommen, dass jedes eingeschossene Ionen zu einer vollständig amorphen Ionenspur führt. Bei der Bestrahlung mit dem höchsten elektronischen Energieverlust (185 MeV Au) kann von einer vollständigen Amorphisierung bei einer Fluenz von $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ausgegangen werden, wohingegen die Bestrahlung mit 26 MeV Krypton eine Fluenz von ungefähr $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ benötigt. Dies ist wichtig für die optische Charakterisierung der bestrahlten Proben, da die Plasmonenresonanz nicht nur von der Größe und Form der Nanopartikel, sondern auch von der Schädigung des Lithiumniobats abhängt.

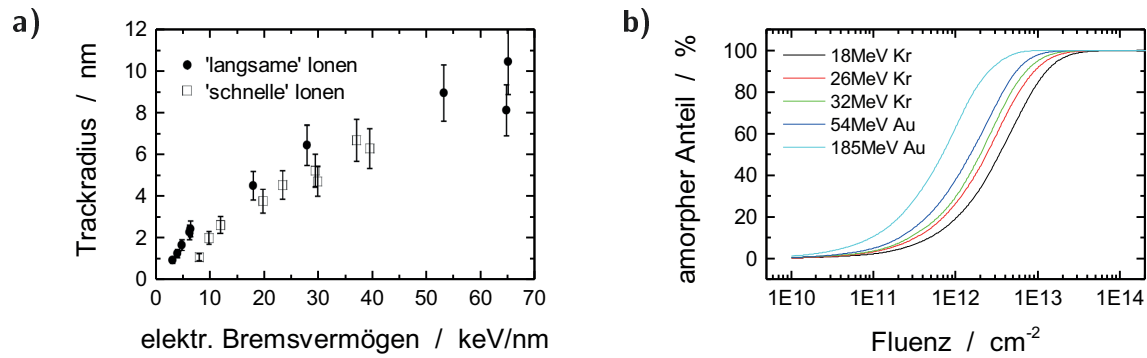


Abbildung 4.4: a) Abhängigkeit der effektiven Trackradien in LiNbO_3 vom elektronischen Energieverlust der verwendeten Ionen. Die Bestrahlungen erfolgten mit 'schnellen' ($\approx 10 \text{ MeV/u}$) und 'langsamen' ($\approx 0,1 \text{ MeV/u}$) Ionen (nach [135]). b) Anteil der amorphisierten Bereiche der Probenoberfläche für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungen. Die Verläufe wurden mit einer Monte-Carlo-Simulation ermittelt, welche die aus (a) interpolierten effektiven Trackradien verwendete.

Kapitel 5

Silbernanopartikel in Lithiumniobat

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silbernanopartikel mit Hilfe der Ionenstrahlsynthese erzeugt (siehe Abschnitt 4.1). Dazu wurden Silberionen mit 380 keV und einer Fluenz von 10^{17} cm^{-2} in x-Schnitt Lithiumniobat implantiert. Eine Folge der Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen ist die Bildung von Defekten im LiNbO_3 (siehe Abschnitte 2.6), wodurch es unter anderem zur Verschlechterung der optischen Eigenschaften von LiNbO_3 kommt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl die Bildung von Defekten bei der Ionenstrahlsynthese als auch deren Reduzierung durch thermisches Ausheilen untersucht. Letzteres umfasst das thermische Ausheilen nach der Implantation und das dynamische Ausheilen während der Implantation durch höhere Implantationstemperaturen. Dazu wurden die Proben bei Raumtemperatur (RT) und 400°C (HT) implantiert und anschließend eine Kurz- bzw. Langzeitausheilung durchgeführt. Die Probenherstellung, Ausheilung und Charakterisierung erfolgte in Zusammenarbeit mit Jura Rensberg [113] und Teile der Ergebnisse wurden in [139] und [140] veröffentlicht.

5.1 Eigenschaften der Partikel und ihrer Umgebung nach der Implantation

5.1.1 Größenverteilung der Nanopartikel

Durch die Raumtemperaturimplantation von Silberionen (380 keV , 10^{17} cm^{-2}) in Lithiumniobat ergibt sich ein Implantationsprofil mit einer projizierten Reichweite von ungefähr 90 nm und einer Silberkonzentration im Maximum der Verteilung von rund 10 % (vergleiche Abb. 4.1.a). Aufgrund der hohen Silberkonzentration kommt es bereits während der Implantation zur Bildung von Silbernanopartikeln, wie sie in der STEM-Aufnahme in Abbildung 5.1.a deutlich zu erkennen sind. Aus dem dazugehörigen Histogramm (Abb. 5.1.c) lässt sich ein mittlerer Durchmesser der Partikel von ungefähr 4,2 nm und ein maximaler Partikeldurchmesser von rund 8 nm ableiten.

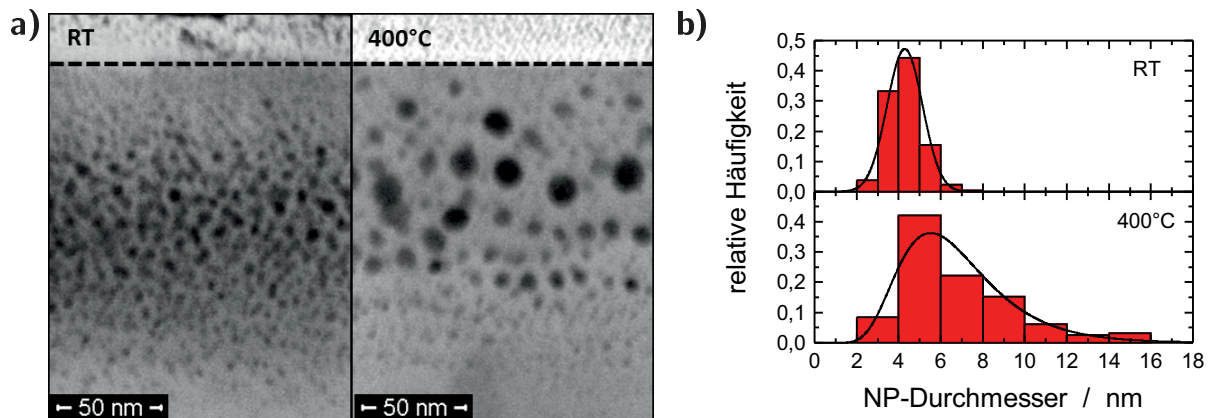


Abbildung 5.1: a) STEM-Aufnahmen von LiNbO_3 implantiert mit 380 keV Silber (10^{17} cm^{-2}) bei Raumtemperatur und 400 °C. Die gestrichelten Linien stellen die Probenoberfläche dar. b) Die aus den STEM-Aufnahmen (a) ermittelten Größenverteilungen der Nanopartikel.

Bei der bei einer erhöhten Temperatur von 400 °C implantierten Probe (HT-Probe) kommt es zu einem Anwachsen der Silberpartikel. Dies wird in der STEM-Aufnahme (Abb. 5.1.b) deutlich und spiegelt sich folglich auch im Histogramm (Abb. 5.1.d) wider. Es ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von ungefähr 6,8 nm und ein maximaler Durchmesser von rund 15 nm. Außerdem verdeutlicht die STEM-Aufnahme, dass sich die Nanopartikel im Mittel näher an der Probenoberfläche befinden. Die aus den RBS/C-Messungen des nächsten Abschnitts berechneten Silberkonzentrationsprofile (Abb. 5.2.b) ergeben eine Verschiebung des Maximums der Silberverteilung um ungefähr 20 nm in Richtung der Oberfläche. Diese Verschiebung hängt mit der durch die höhere Implantationstemperatur verstärkten Diffusion zusammen. Allerdings würde dies allein zu einer gleichmäßigen Verbreiterung des Silberkonzentrationsprofils führen. Die Tatsache, dass scheinbar mehr Silber in Richtung der stärker geschädigten Oberfläche als in Richtung des weniger stark geschädigten Substrats diffundiert, lässt auf einen höheren Diffusionskoeffizienten von Silber in geschädigtem als in ungeschädigtem Lithiumniobat schlussfolgern.

5.1.2 Strukturelle Eigenschaften des umgebenden Materials

Die Defekterzeugung bei der Raumtemperatur- und 400 °C-Implantation von Silber in LiNbO_3 wurde mittels RBS/C untersucht und die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 5.2.a dargestellt. Außerdem sind in Abbildung 5.2.b die aus den RBS-Messungen mittels NDF [141] bestimmten Silberkonzentrationen über der Tiefe aufgetragen. Die RBS/C-Messung der RT-Probe zeigt eine Oberflächenschicht, bei der die Rückstreuerausbeute in Kanalrichtung (aligned) das Niveau der Rückstreuerausbeute in Zufallsrichtung (random) erreicht. Es kann daher von einer vollständigen Amorphisierung der Probenoberfläche ausgegangen werden. Die Dicke dieser Oberflächenschicht lässt sich aus den Spektren aus Abbildung 5.2.a zu ungefähr 250 nm

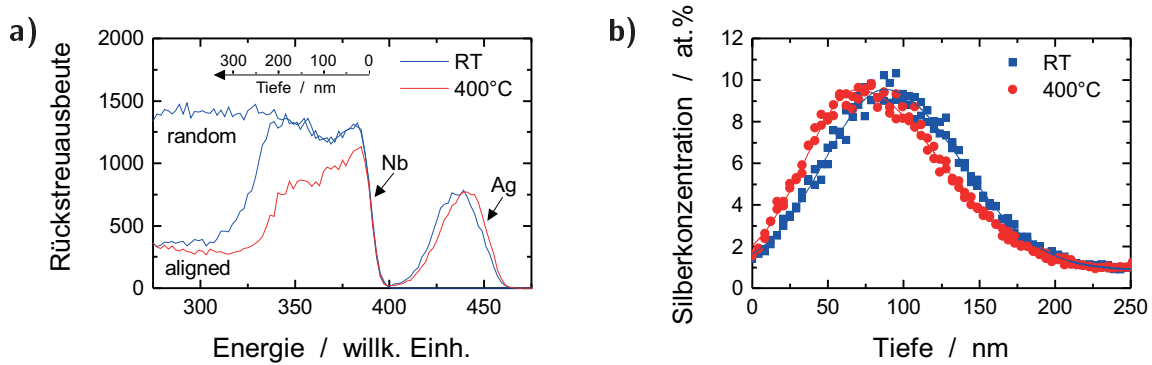


Abbildung 5.2: a) RBS/C-Messungen von bei Raumtemperatur (RT) bzw. 400 °C mit 380 keV Silber implantiertem LiNbO₃. b) Aus den Spektren von (a) berechnete Silberkonzentrationsprofile.

berechnen. Die Erhöhung der Implantationstemperatur auf 400 °C führt zu einem deutlichen Abfall der Rückstreuerausbeute innerhalb der Oberflächenschicht. Dies ist auf ein dynamisches Ausheilen von Defekten während der Implantation zurückzuführen. Die Art der verbleibenden Defekte (Punktdefekte oder ausgedehnte Defekte) lässt sich nicht aus den RBS-Messungen bestimmen, weshalb zusätzlich XRD- und TEM-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Für die XRD-Untersuchungen wurden $\Theta/2\Theta$ -Messungen im Winkelbereich von 32 bis 40 ° an einer unimplantierten sowie den bei RT und 400 °C implantierten Proben durchgeführt (Abb. 5.3). Die unimplantierte Probe zeigt einen scharfen Reflex bei $(34,81 \pm 0,01)^\circ$, welcher der (110)-Ebene von LiNbO₃ zugeordnet werden kann. Der 110-Reflex der bei Raumtemperatur implantierten Probe besitzt eine Schulter in Richtung kleinerer Winkel und damit größeren Netzebenenabständen. Dies lässt sich durch die Bildung von amorphem Lithiumniobat an der Oberfläche erklären, welches aufgrund des über 10 % höheren Volumens gegenüber kristalli-

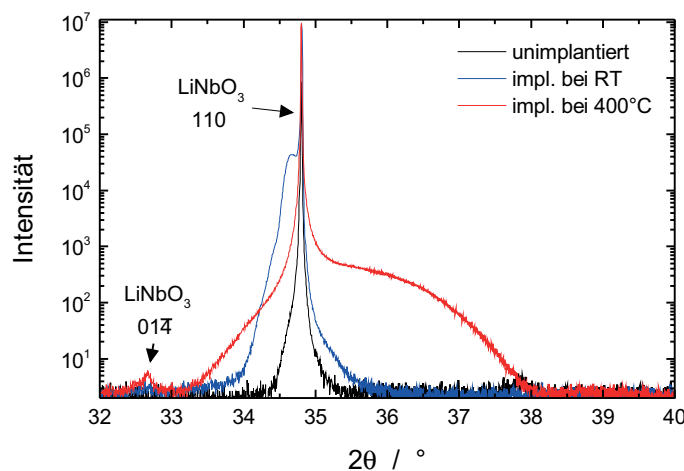


Abbildung 5.3: XRD $\Theta/2\Theta$ -Messungen einer unimplantierten, sowie der bei RT bzw. 400 °C mit Silber implantierten LiNbO₃-Proben.

nem LiNbO_3 eine Druckspannung auf das darunter liegende Material bewirkt [142, 143]. Wird die Implantationstemperatur auf 400°C erhöht, zeigt sich zusätzlich zum 110-Reflex des Substrats ein ungefähr 4° breiter Reflex bei einem 2θ -Winkel von etwa $35,5^\circ$. Aufgrund der Breite dieses Reflexes kann er keiner Phase direkt zugeordnet werden. Er könnte auf eine teilweise amorphe Schicht hinweisen, in der nanokristalline Lithiumniobat- bzw. -triniobatkeime eingebettet sind. Außerdem ist es möglich, dass die stark angewachsenen Silberpartikel das umgebende Lithiumniobat verspannt haben, woraus ebenfalls eine Verbreiterung des 110-Reflexes resultiert. Zusätzlich kann der sehr schwache $01\bar{4}$ -Reflex von LiNbO_3 bei einem Winkel von ungefähr $32,67^\circ$ beobachtet werden. Dies bedeutet, dass einzelne kleine Bereiche aus kristallinem Lithiumniobat mit einer gegenüber dem Substrat verschiedenen Ausrichtung existieren.

Zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur und -qualität wurden TEM-Untersuchungen an einer unimplantierten, sowie zwei bei RT bzw. 400°C implantierten Proben durchgeführt (Abb. 5.4). Die Lamellen wurden derart aus den x-Schnitt LiNbO_3 -Proben präpariert, dass die TEM-Untersuchung entlang der z-Achse ([001]-Achse) durchgeführt werden konnte (siehe Kristallstruktur in Abb. 2.2). Daher sind in dem FFT-Bild (*Fast Fourier Transformation*) der unimplantierten Probe hexagonal angeordnete Reflexe zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind in der FFT der implantierten Probe keinerlei Beugungsreflexe zu erkennen. Da bei dieser Probe mit einer identischen Ausrichtung im unbestrahlten Bereich viele Beugungsreflexe in der FFT beobachtet werden konnten, deutet dies auf eine Amorphisierung der oberflächennahen Schicht hin. Dies ist in Übereinstimmung mit RBS/C-Messung dieser Probe aus Abbildung 5.2. Bei der HT-Probe zeigen sich in der FFT Reflexe, die identisch zu denen der unimplantier-

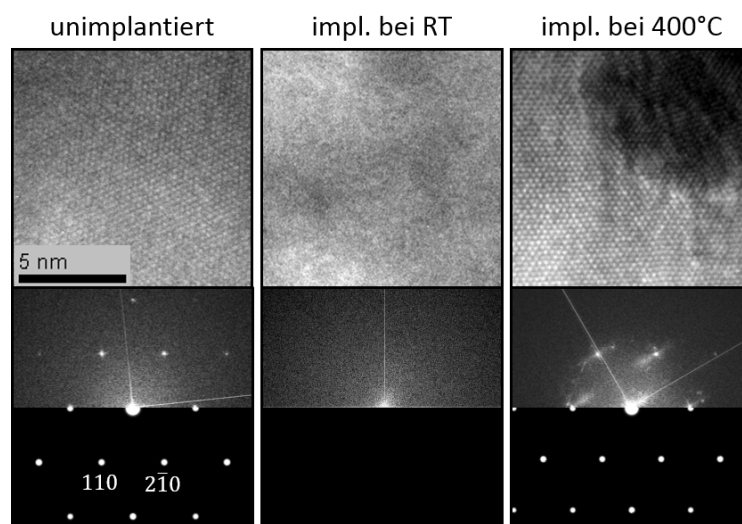


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahmen von unimplantiertem, sowie bei Raumtemperatur bzw. 400°C mit Silber implantiertem LiNbO_3 . Unterhalb der Aufnahmen sind die dazugehörigen FFTs (zur besseren Vergleichbarkeit rotiert) und die simulierten Beugungsreflexe für Lithiumniobat dargestellt.

ten Probe, allerdings deutlich weniger scharf, sind. Dies deutet in Übereinstimmung mit den XRD-Messungen auf Verspannungen innerhalb des Lithiumniobats hin. Es kann daher geschlossen werden, dass bei der Implantation bei 400 °C eine vollständige Amorphisierung der Probe verhindert wird und somit die Lithiumniobatkristallstruktur zumindest teilweise erhalten bleibt. Allerdings wird bei den RBS/C-, XRD- und TEM-Untersuchungen deutlich, dass das LiNbO_3 in der Oberflächenschicht durch die Silbernanopartikel verspannt ist und verschiedene Defekte aufweist.

5.1.3 Optische Charakterisierung der Silbernanopartikel

Zur optischen Charakterisierung der bei Raumtemperatur bzw. 400 °C mit Silber implantierten Lithiumniobatproben wurden polarisationsabhängige Extinktionsspektren aufgenommen. In Abbildung 5.5 sind die Spektren der beiden Proben gezeigt, die mit ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Alle Spektren weisen eine für kleine Silbernanopartikel in Lithiumniobat typische Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) bei ungefähr 500 nm auf (vgl. Abb. 3.2.c). Die Maxima der beiden Resonanzen der RT-Probe liegen bei nahezu identischen Wellenlängen (ungefähr 488 nm), wohingegen sich die der HT-Probe um ungefähr 10 nm unterscheiden und gegenüber denen der RT-Probe deutlich rotverschoben sind.

Da die genaue Positionen der Plasmonenresonanzen unter anderem zur Bestimmung der Kristallqualität von Bedeutung sind, wurden die Extinktionsspektren für eine Vielzahl von Polarisationswinkeln gemessen und die genauen Lagen der SPR mittels Gauss-Fits bestimmt. Eine

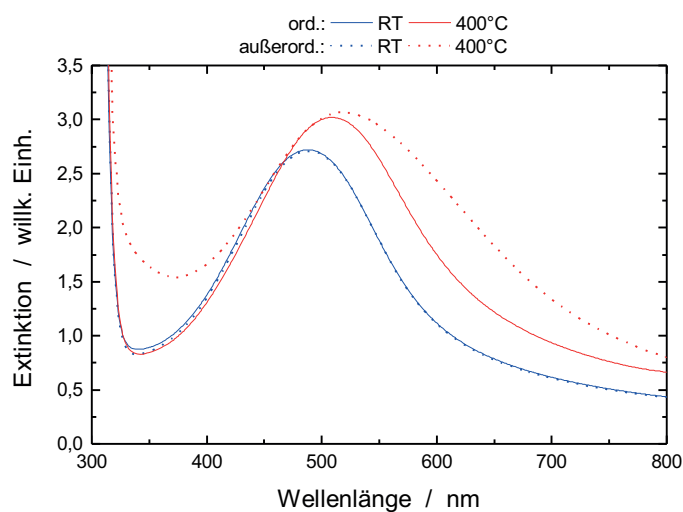


Abbildung 5.5: Extinktionsspektren der bei RT- und 400 °C implantierten Proben. Das einfallende Licht wurde entlang der ordentlichen bzw. außerordentlichen Achse vom LiNbO_3 polarisiert.

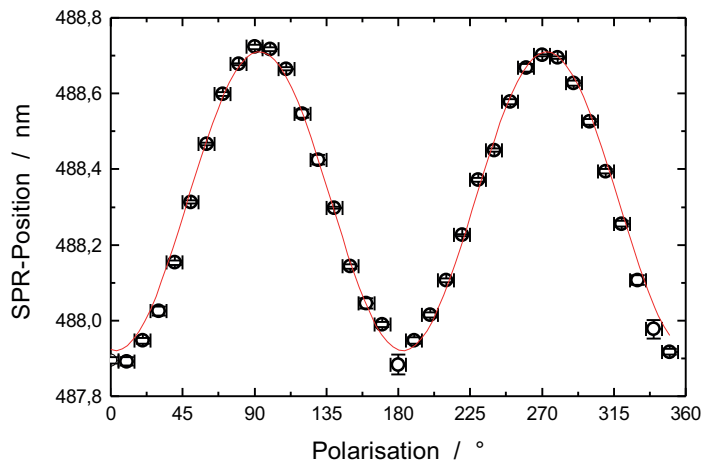


Abbildung 5.6: SPR-Position der RT-Probe bei verschiedenen Polarisationswinkeln. Außerdem ist der zur Bestimmung der genauen Positionen der Extrema verwendete Sinusfit dargestellt.

Auftragung der Positionen der Plasmonenresonanzen der bei Raumtemperatur implantierten Probe über der Polarisation ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Aus dieser Auftragung lassen sich durch das Anfitzen mit einer Sinusfunktion die genauen Positionen der SPR in ordentlicher Richtung (Minimum bei ungefähr 180°) und außerordentlicher Richtung (Maximum bei ungefähr 90°) bestimmen. Die auf diese Weise bestimmten Lagen der Plasmonenresonanzen der beiden Proben sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Außerdem befinden sich in dieser Tabelle die simulierten Werte für die Positionen der Oberflächenplasmonenresonanzen in kristallinem und amorphem LiNbO_3 . Die Simulationen auf Basis der Mie-Theorie wurden in Kapitel 3 näher beschrieben und wurden hier mit den zu den Proben gehörenden Größenverteilungen der Nanopartikel (siehe Abb. 5.1.b) durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TEM- und RBS/C-Untersuchungen der RT-Probe weist der geringe Abstand der bei ordentlicher bzw. außerordentlicher Polarisation gemessenen Plasmonenresonanzen von $0,8 \pm 0,4 \text{ nm}$ auf eine amorphe Umgebung der Nanopartikel hin. Außerdem stimmen die Positionen sehr gut mit dem simulierten Wert für amorphes LiNbO_3 überein (vgl. Tab. 5.1). Im Fall der HT-Probe

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der gemessenen und simulierten SPR-Positionen. Die Simulationen (siehe Kapitel 3) wurden mit den Größenverteilungen aus Abb. 5.1.b durchgeführt. Die Ungenauigkeit der gemessenen Werte liegt bei ungefähr $\pm 0,2 \text{ nm}$.

$T_{\text{impl}} [^\circ\text{C}]$	SPR-Position _{gem} [nm]		SPR-Position _{sim} [nm]		
	ord.	außerord.	ord.	außerord.	amorph
RT	487,9	488,7	518,1	505,6	488,6
400 °C	519,0	508,9	523,3	511,2	495

liegen die gemessenen SPR-Positionen näherungsweise bei den für kristallines LiNbO_3 simulierten Werten. In Übereinstimmung mit den TEM-Ergebnissen weist dies auf die Kristallinität der oberflächennahen Schicht hin. Damit zeigt sich, dass bei doppelbrechenden Umgebungsmaterialien mittels der polarisationsabhängigen Lage der Plasmonenresonanz Rückschlüsse auf die Kristallstruktur gezogen werden können.

5.2 Kurzzausheilung

Zur Verbesserung der Kristallqualität der in Abschnitt 5.1 analysierten Proben wurden diese jeweils einer sukzessiven Kurzzausheilung unterzogen. Dies erfolgte in einer RTA-Anlage (siehe Abschnitt 4.2) unter Argon-Atmosphäre. Die Ausheiltemperaturen wurden von 300 bis 900 °C in Schritten von 50 °C erhöht und die Ausheildauer betrug jeweils 30 s.

5.2.1 Strukturelle Veränderungen

Entwicklung der Nanoartikelgröße

Die STEM-Aufnahmen der bei Raumtemperatur und 400 °C implantierten Proben sind in Abbildung 5.7 nach verschiedenen Ausheilschritten dargestellt. Es sind nur Ausheilschritte ab 500 °C dargestellt, da es bei niedrigeren Ausheiltemperaturen keine signifikanten Veränderungen gegenüber dem unausgeheilten Zustand gibt. Das Wachstum der Nanoartikel wird in Abbildung 5.8 verdeutlicht, in der die Durchmesser der jeweils größten Nanoartikel beider Proben über der Ausheiltemperatur aufgetragen sind. Bis 600 °C bleiben die Partikelgrößen näherungsweise konstant und ab 700 °C kommt es zu einem signifikanten Partikelwachstum. Dies ist auch die Ausheiltemperatur, ab der die RBS/C-Untersuchung (siehe unten) die Bildung von Lithiumtriniobat an der Probenoberfläche ergeben hat. Dies legt die Vermutung nahe, dass das starke Partikelwachstum ab 700 °C an einer gegenüber Lithiumniobat höheren Diffusionskonstante von Silber in Lithiumtriniobat liegt, wodurch die Ostwald-Reifung [95] verstärkt wird. Ab einer Ausheiltemperatur von 800 °C stimmen die maximalen Partikeldurchmesser der RT- und HT-Probe näherungsweise überein und nach der Ausheilung bei 900 °C haben die größten Partikel einen Durchmesser von ungefähr 45 nm. Diese liegen bei der HT-Probe im Mittel 10 nm näher an der Probenoberfläche als die der RT-Probe (Abb. 5.7), was mit dem näher an der Oberfläche liegenden Maximum des Implantationsprofils bei 400 °C zusammenhängt (vgl. Abb. 5.2.b). Die Tiefe des Maximums ist in beiden Fällen mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 5.7 angedeutet und stimmt sehr gut mit der Lage der größten Nanoartikel überein.

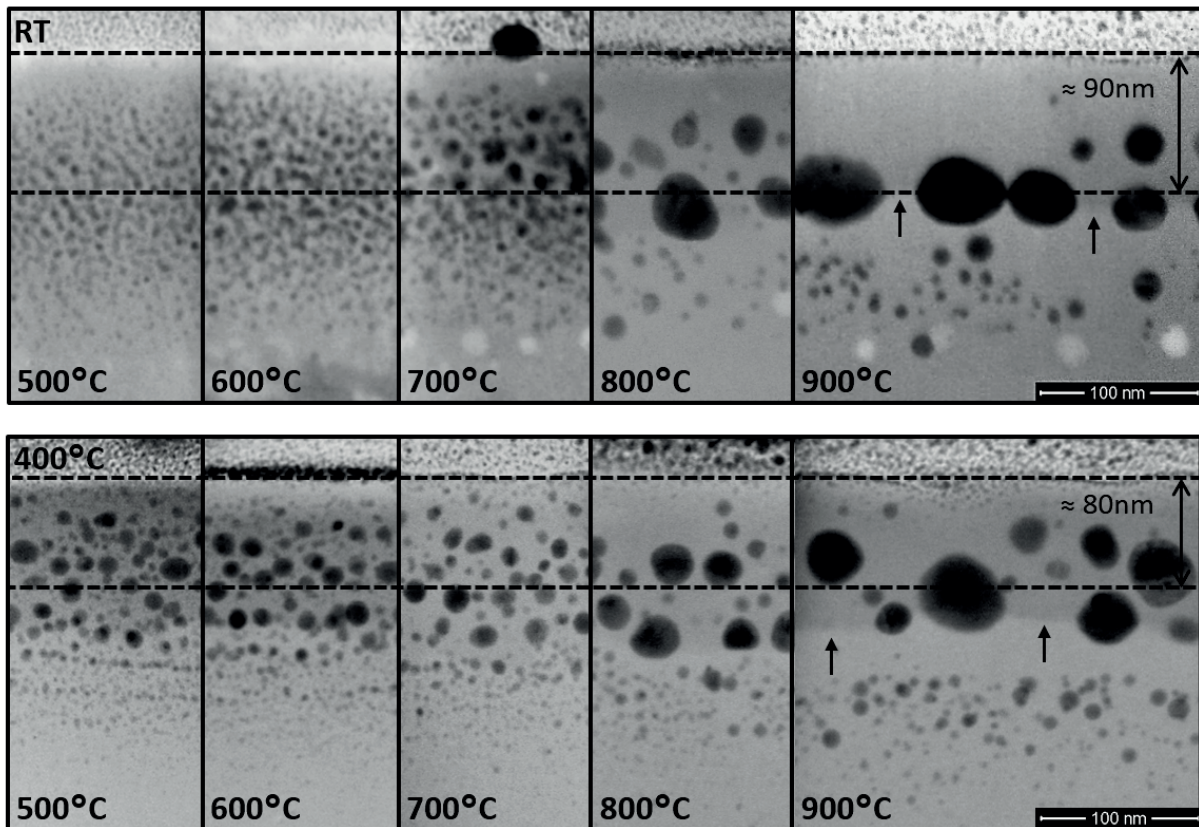


Abbildung 5.7: STEM-Aufnahmen der bei RT (oben) und 400 °C (unten) implantierten Proben für verschiedene Ausheiltemperaturen der Kurzzeitausheilserie. Mit Pfeilen sind jeweils die Grenzflächen zwischen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 markiert.

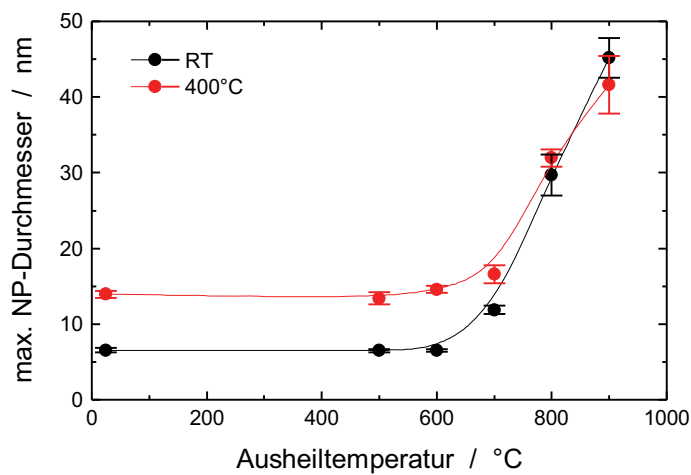


Abbildung 5.8: Durchmesser der größten Nanopartikel in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur der bei RT und 400 °C implantierten Proben.

Entwicklung der Kristallinität

Auffällig an der bei Raumtemperatur implantierten Probe ist die Bildung von Hohlräumen am Ende der Ionenreichweite, welche bei der HT-Probe nicht auftreten (Abb. 5.7). Ursächlich sind Punktdefekte (Leerstellen), welche während der Ausheilung an die Grenzfläche von amorphem und kristallinem Lithiumniobat diffundieren und dort Hohlräume bilden. Das Ausbleiben dieser Hohlräume bei der HT-Probe weist auf eine geringere Anzahl an Punktdefekten hin, was im vorigen Abschnitt für die unausgeheilten Proben bereits gezeigt werden konnte.

Bei beiden Ausheilserien kann bei Ausheiltemperaturen ab 800 °C ein Kontrastunterschied zwischen einer oberflächennahen Schicht und dem darunter liegenden Lithiumniobat beobachtet werden. Dies ist am deutlichsten an der bei 900 °C ausgeheilten HT-Probe zu erkennen, bei der sich diese Grenze in einer Tiefe von ungefähr 100 nm befindet (siehe Pfeile in Abb. 5.7). Dies liegt an der Bildung von Lithiumtriniobat (LiNb_3O_8) an der Oberfläche, welche bei Ausheiltemperaturen zwischen 500 und 900 °C erfolgt (siehe Abschnitt 2.2). Aufgrund der durch den geringeren Lithiumanteil höheren Dichte von Lithiumtriniobat erscheint es in den STEM-Aufnahmen dunkler als Lithiumniobat. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass die Kurzzeitausheilung in diesem Temperaturbereich nicht für eine Rekristallisation von LiNbO_3 geeignet ist.

Zusätzlich zu den STEM-Aufnahmen wurden zwischen den Ausheilschritten RBS/C-Messungen an den Proben durchgeführt. Die Spektren der RT- sowie HT-Probe sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Im Fall der bei Raumtemperatur implantierten Probe zeigt sich, dass die anfänglich breite amorphe Schicht bei ansteigender Ausheiltemperatur vom Substrat her rekristallisiert. Allerdings stoppt diese Rekristallisation bei 800 °C und an der Oberfläche steigt die Rückstreu- ausbeute oberhalb von 600 °C sogar wieder an. Dies kann mit der Bildung von LiNb_3O_8 erklärt werden: In dieser Schicht gibt es aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur keine Kan- alisierung des Analysestrahls, was die hohe Rückstreuerausbeute an der Oberfläche erklärt. Die

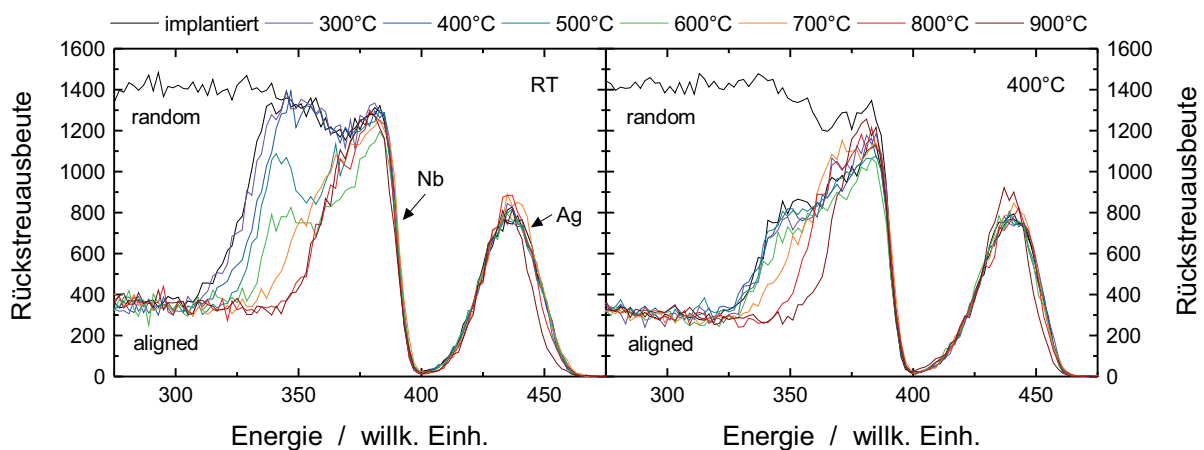


Abbildung 5.9: RBS/C-Spektren der bei RT und 400 °C implantierten Proben für verschiedene Schritte der Kurzzeitausheilung.

Dicke der LiNb_3O_8 -Schicht nach der 900°C -Ausheilung der RT-Probe ergibt sich nach einer Energie-Tiefen-Konvertierung zu ungefähr 130 nm, was aufgrund der Messungenauigkeiten vergleichbar zur ungefähr 100 nm dicken dunkleren Oberflächenschicht in Abbildung 5.7 ist.

Obwohl die anfängliche Schädigung der HT-Probe insbesondere in der Tiefe viel geringer ist als bei der RT-Probe, verhält sie sich bei der Kurzzeitausheilung sehr ähnlich. Die Rückstreuung an der Oberfläche hat nach der Ausheilung bei 600°C ebenfalls ein Minimum und steigt danach wieder an. Dies spricht auch hier für die Bildung von LiNb_3O_8 . Nach der 900°C -Ausheilung ist die Lithiumtriniobatschicht mit einer Dicke von ungefähr 100 nm etwas dünner als bei der RT-Probe und stimmt genau mit der Dicke der dunkleren Oberflächenschicht in der STEM-Aufnahme überein.

5.2.2 Entwicklung der Plasmonenresonanz

Für die Untersuchung der Auswirkungen der thermischen Kurzzeitausheilung auf die Plasmonenresonanz der Silbernanopartikel wurden zwischen den einzelnen Ausheilschritten UV/Vis-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 5.10 dargestellt sind. Die Polarisation des verwendeten Lichts erfolgte jeweils entlang der ordentlichen und außerordentlichen Achse des Lithiumniobats. Bei der HT-Probe bleibt die Plasmonenresonanz bis ungefähr 500°C nahezu

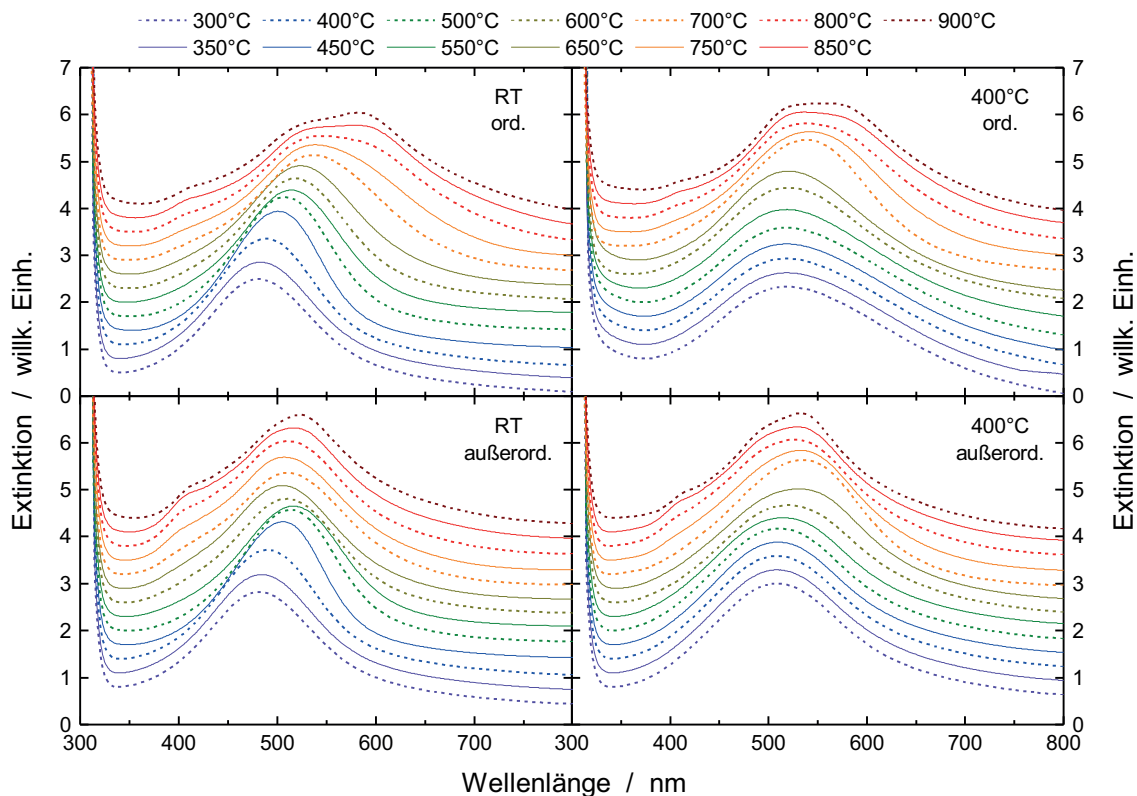


Abbildung 5.10: UV/Vis-Spektren der beiden Proben der Kurzzeitausheilserie, gemessen jeweils mit ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht bezüglich des LiNbO_3 -Substrats.

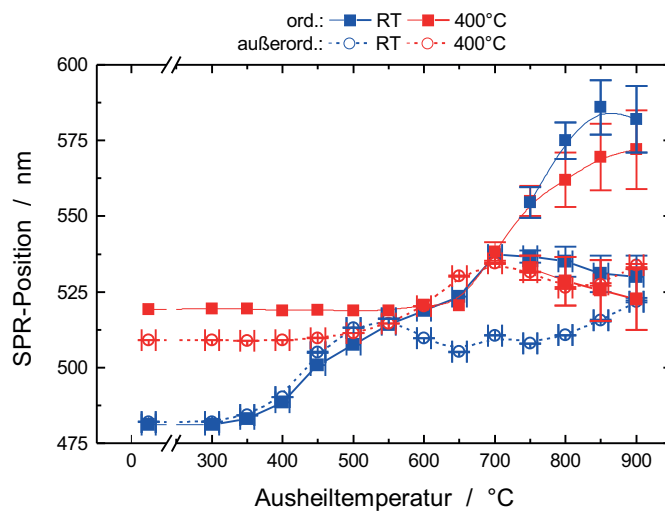


Abbildung 5.11: Entwicklung der SPR-Positionen der RT- und HT-Probe der Kurzzeitausheilung bei Erhöhung der Ausheiltemperatur. Die SPR-Positionen sind jeweils für ordentlich und außerordentlich polarisiertes Licht angegeben.

unverändert, wohingegen es bei der RT-Probe bei beiden Polarisierungen zu einer Rotverschiebung kommt. Da sich die Größe der Silberpartikel bei Temperaturen unterhalb von 500 °C nicht ändert (vgl. Abb. 5.7), lässt sich diese Rotverschiebung mit der bei der RBS/C-Untersuchung festgestellten Rekristallisation des Lithiumniobats bei Ausheiltemperaturen bis zu 600 °C und der damit verbundenen Brechzahländerung erklären.

Für eine weitere Auswertung der Spektren wurden diese mittels Gauss-Funktionen angefitet und die Positionen der Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur in Abbildung 5.11 aufgetragen. Für die Ausheilung der RT-Probe ergibt sich bei Ausheiltemperaturen zwischen 450 und 500 °C, dass die SPR-Position bei außerordentlicher Polarisation rotverschoben zu der bei ordentlicher Polarisation ist. Dies deutet auf einen höheren außerordentlichen als ordentlichen Brechungsindex hin und ist damit charakteristisch für ein positiv doppelbrechendes Material. Da Lithiumniobat nur bei relativen Defektkonzentrationen zwischen 0,6 und 1 positiv doppelbrechend ist (Abbildung 3.1.b), kann bei Ausheiltemperaturen zwischen 450 und 500 °C von Defektkonzentrationen in diesem Bereich ausgegangen werden. Demzufolge scheint nach der Ausheilung bei 550 °C, bei der die Aufspaltung der SPR-Positionen verschwindet, eine relative Defektkonzentration von ungefähr 60 % vorzuliegen. Nach dem Ausheilschritt bei 600 °C sind die SPR-Positionen der RT-Probe nahezu identisch zu denen der HT-Probe direkt nach der Implantation. Daher scheint die RT-Probe nach diesem Ausheilschritt eine ähnliche Kristallqualität wie die bei 400 °C implantierte Probe aufzuweisen, welche laut der TEM-Untersuchungen in Abschnitt 5.1.2 sehr hoch ist. Dies wird außerdem von der dazugehörigen RBS-Messung bestätigt (Abb. 5.9), die insbesondere in der oberflächennahen Schicht die geringste Rückstreuerausbeute der Kurzzeitausheilserie aufweist.

Für Ausheiltemperaturen über 600 °C weisen die RBS-Messungen aus dem vorigen Abschnitt auf die Bildung von Lithiumtriniobat an der Oberfläche hin. Aber auch die UV/Vis-Messungen (Abb. 5.10) deuten bei höheren Ausheiltemperaturen auf die Existenz von Lithiumtriniobat hin. So verbreitern sich die Maxima in den Extinktionsspektren der RT- und HT-Probe bei ordentlicher Polarisierung ab einer Ausheiltemperatur von 750 °C stark, was auf eine zusätzliche Plasmonenresonanz hindeutet. Folglich spalten die ordentlichen SPR-Positionen der beiden Proben in Abbildung 5.11 ab dieser Ausheiltemperatur auf, wobei deren Abstand bis 900 °C zunimmt. Die jeweils langwellige Resonanz der beiden Proben bei ordentlicher Polarisierung resultiert aus größeren in Lithiumtriniobat eingebetteten Silbernanoartikeln, die kurzwellige aus kleineren in Lithiumniobat eingebetteten Partikeln (siehe Abb. 5.7).

5.3 Langzeitausheilung

In diesem Abschnitt wird die Ausheilung bei geringeren Temperaturen, dafür mit längeren Ausheilzeiten behandelt, um zu untersuchen, ob sich die Lithiumtriniobatbildung vermeiden lässt. Dazu wurden drei bei Raumtemperatur mit Silber implantierte Proben sukzessiv bei Temperaturen von 400, 500 bzw. 600 °C bis zu einer Gesamtzeit von 1280 Minuten ausgeheilt.

5.3.1 Strukturelle Veränderungen

Die STEM-Aufnahmen der Proben nach dem letzten Ausheilschritt, also einer Ausheildauer von jeweils 1280 Minuten, sind in Abbildung 5.12 im Vergleich zu einer unausgeheilten Probe dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Ausheilung bei 400 °C zu keiner signifikanten Vergrößerung der Nanoartikel führt. Die größten Nanoartikel sind bei beiden Proben ungefähr 6 nm im Durchmesser. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Ausheilung bei 500 °C zu einem

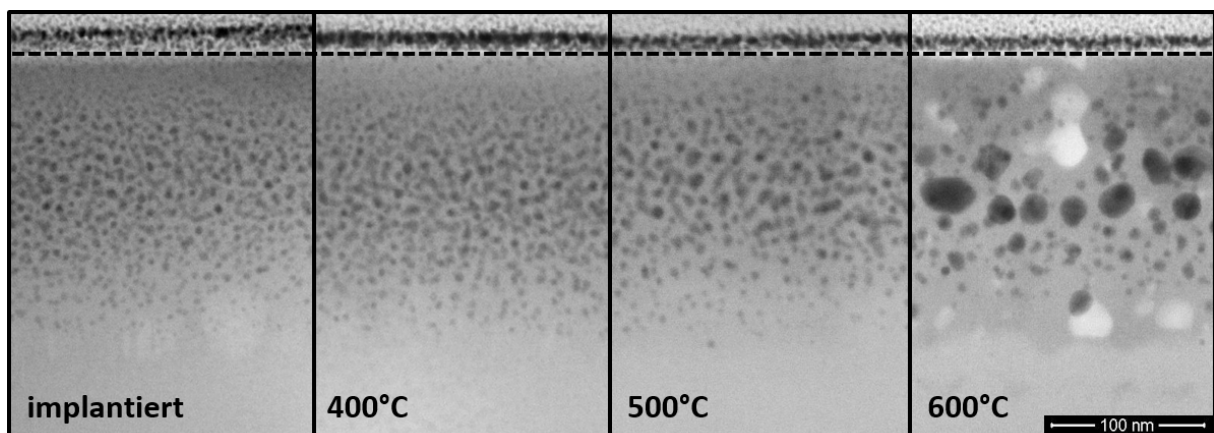


Abbildung 5.12: STEM-Aufnahmen der bei 400, 500 und 600 °C ausgeheilten Proben nach der Gesamtausheildauer von jeweils 1280 min. Außerdem ist die STEM-Aufnahme einer unausgeheilten Probe dargestellt.

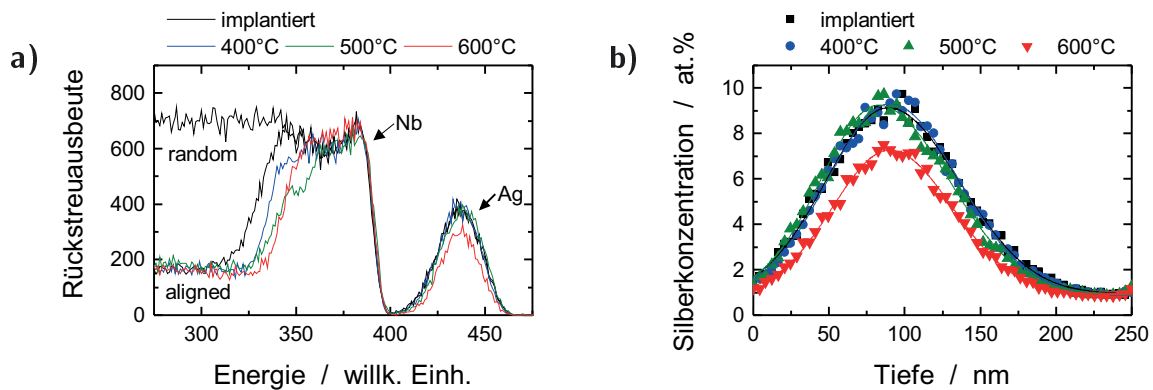


Abbildung 5.13: a) RBS-Spektren einer unausgeheilten, sowie der für 1280 min ausgeheilten Proben. b) Aus den Spektren aus (a) bestimmte Silberkonzentrationsprofile.

geringfügigen Anwachsen der Nanopartikel auf maximal 7 nm. Ein weiteres Erhöhen der Ausheiltemperatur auf 600 °C führt zu einem signifikanten Wachstum der Silbernanopartikel auf bis zu rund 35 nm. Allerdings sind insbesondere die größeren Partikel nicht mehr sphärisch und es bilden sich Hohlräume innerhalb der implantierten Schicht. Außerdem ist am Ende der Ionenreichweite, in einer Tiefe von ungefähr 200 nm eine Grenzfläche zu erkennen. Diese deutet in Analogie zu den Ergebnissen der Kurzzeitausheilung auf die Bildung einer Lithiumtriniobatschicht an der Probenoberfläche hin.

Die Ergebnisse der RBS/C-Messungen aus Abbildung 5.13.a zeigen im Niobsignal der bei 400 und 500 °C ausgeheilten Proben ein langsames Rekristallisieren vom Substrat in Richtung Probenoberfläche. Die bei 600 °C für 1280 min ausgeheilte Probe zeigt hingegen - sehr ähnlich zu der 900 °C-Kurzzeitausheilung - eine erhöhte Rückstreuenausbeute in der oberflächennahen Schicht. Dies deutet wie schon bei der Kurzzeitausheilung, auf die Bildung von LiNb_3O_8 hin und ist im Einklang mit der STEM-Aufnahme der 600 °C-Probe (Abb. 5.12).

Die Silbersignale der RBS-Messungen der für 1280 Minuten ausgeheilten Proben sind in Abbildung 5.13.b über der Probentiefe aufgetragen. Für die bei 400 und 500 °C ausgeheilten Proben ist keine signifikante Änderung des Silberkonzentrationsprofils zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt die bei 600 °C ausgeheilte Probe ein deutlich flacheres Profil. Die aus den RBS-Messungen bestimmten Gesamtmenge von Silber pro Quadratzentimeter sind in Abbildung 5.14.a über der Ausheildauer aufgetragen. In Übereinstimmung mit Abbildung 5.13.b ergibt sich für die bei 400 und 500 °C ausgeheilten Proben eine nahezu konstante Silbermenge. Die Silbermenge der bei 600 °C ausgeheilten Probe sinkt im Gegensatz dazu mit steigender Ausheildauer näherungsweise linear ab, was an dem linearen Fit in Abb. 5.14.a zu erkennen ist (beachte logarithmische Auftragung). Sie beträgt nach dem letzten Ausheilschritt lediglich rund 75 % der ursprünglichen Menge. Die restlichen 25 % sind an die Oberfläche diffundiert und verdampft, obwohl der Siedepunkt von Silber mit 2162 °C [109] weit oberhalb der Aus-

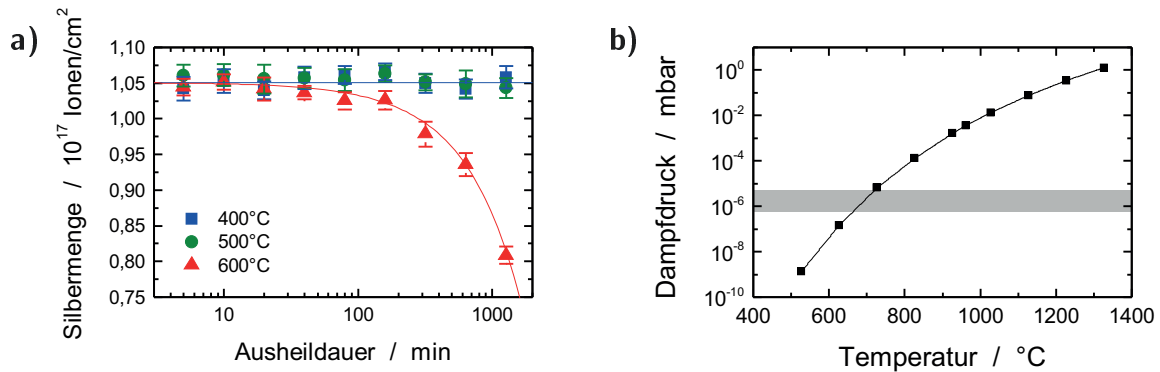


Abbildung 5.14: a) Silbermenge der bei 400, 500 und 600 °C ausgeheilten Proben in Abhängigkeit von der Ausheildauer. Die Linien entsprechen linearen Fits an die Messwerte. b) Dampfdruck von Silber in Abhängigkeit von der Temperatur [144]. Der graue Bereich deutet den bei den Ausheilungen herrschenden Druck an.

heiltemperatur von 600 °C liegt. Dies liegt zum Einen an der gegenüber dem Volumenmaterial verringerten Schmelztemperatur von Nanopartikeln [145, 146] und zum Anderen an dem Dampfdruck von Silber bei 600 °C, welcher nur ungefähr 1,5 Größenordnungen unterhalb des während der Ausheilung herrschenden Drucks lag (Abb. 5.14.b). Die Langzeitausheilung bei 600 °C ist aufgrund dieses Silberverlustes nicht für die Ausheilung von implantiertem Lithiumniobat geeignet.

Sowohl die STEM-Aufnahmen als auch die RBS/C-Untersuchungen der langzeitausgeheilten Proben deuten auf die Bildung von Lithiumtriniobat hin. Die diesbezüglich wichtigsten Ergebnisse der TEM-Untersuchungen aus den Maxima der Ionenverteilungen (≈ 100 nm) sind in Abbildung 5.15 zusammengefasst. Diese zeigt in der oberen Reihe Ausschnitte der hochauflösenden TEM-Aufnahmen entlang der z-Achse von Lithiumniobat und in der unteren Reihe die dazugehörigen FFTs und simulierten Beugungsreflexe für Lithiumniobat bzw. Lithiumtriniobat. Diese wurden mit dem Computerprogramm *SingleCrystal 2* von *CrystalMaker* [147] und den Strukturdaten von Abrahams et al. [72] und Lundberg [73] bestimmt.

Bei der bei 400 °C für 1280 min ausgeheilten Probe sind keine Beugungsreflexe in der FFT beobachtet werden. Analog zu der TEM-Untersuchung der RT-Probe (vgl. Abschnitt 5.1.2) deutet dies auf eine amorphe Oberflächenschicht hin. In Übereinstimmung mit den RBS/C-Ergebnissen kann also davon ausgegangen werden, dass es bei Temperaturen bis 400 °C allenfalls zu einer minimalen Rekristallisation des Lithiumniobats vom Substrat her kommt.

Die Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 500 °C führt zur Ausbildung von Netzebenen in der TEM-Aufnahme und damit auch zu Beugungsreflexen in der FFT. Die bestrahlte Schicht der Probe ist damit nicht mehr amorph. Es lässt sich zwar ein Teil der Reflexe mit Lithiumniobat erklären (vgl. FFT der unausgeheilten Probe), zwischen zwei benachbarten LiNbO_3 -Reflexen befinden sich aber immer zusätzliche, nicht mit Lithiumniobat zu erklärende, Reflexe. Diese

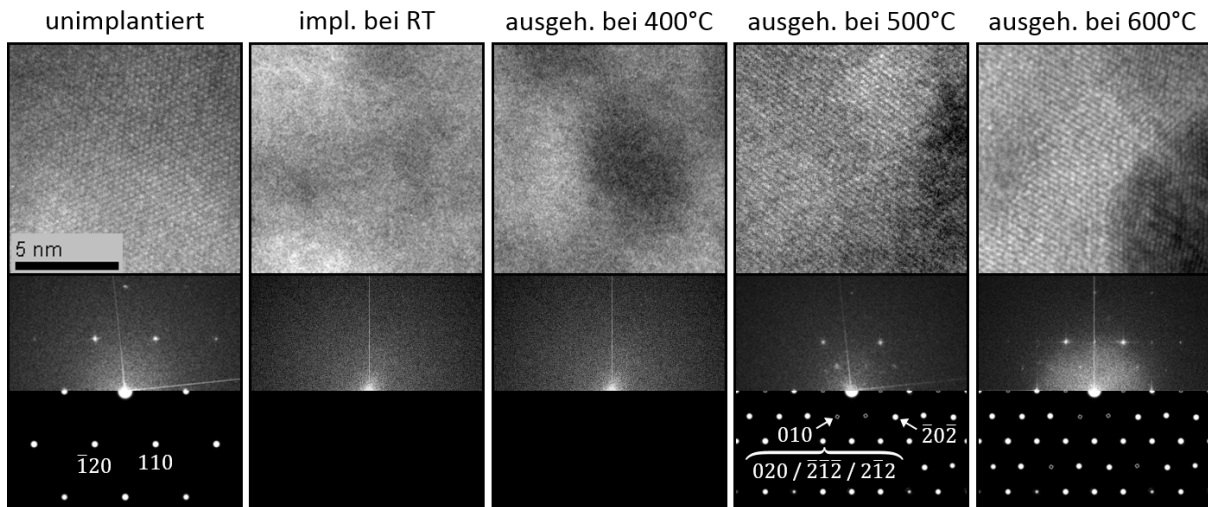


Abbildung 5.15: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von unimplantiertem und bei Raumtemperatur mit Silber implantiertem Lithiumniobat, sowie bei 400, 500 und 600 °C für 1280 min ausgeheiltem LiNbO_3 . Unterhalb der Aufnahmen sind die dazugehörigen FFTs und die simulierten Beugungsreflexe für Lithiumniobat bzw. -triniobat dargestellt. Sie sind zur besseren Vergleichbarkeit durch Rotation ausgerichtet worden.

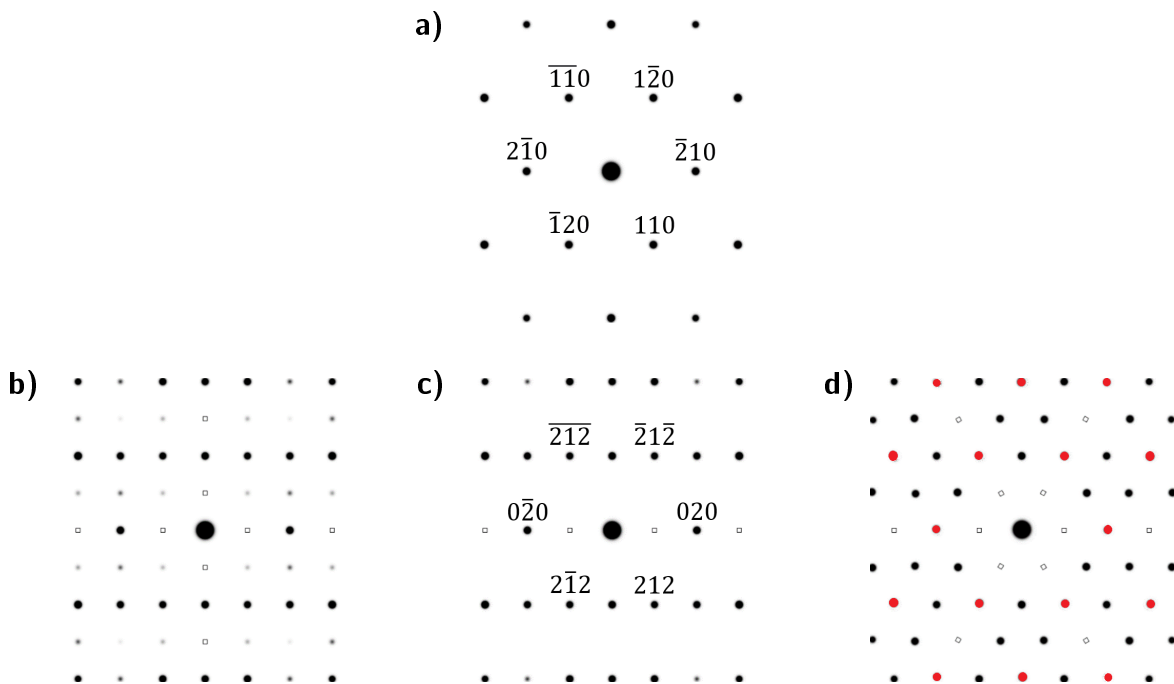


Abbildung 5.16: Mittels *SingleCrystal 2* [147] simulierte Beugungsbilder von Lithiumniobat ([001]-Richtung) (a) und Lithiumtriniobat ([101]-Richtung) (b). In (c) ist das um die schwachen Beugungsreflexe bereinigte Beugungsbild von LiNb_3O_8 dargestellt und in (d) die Überlagerung dreier, jeweils um 120 ° rotierter Beugungsbilder aus (c). Die Beugungsreflexe, an deren Positionen auch bei LiNbO_3 Reflexe zu finden sind, wurden rot eingefärbt.

lassen sich mit den Beugungsreflexen von Lithiumtriniobat erklären. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, gibt es eine epitaktische Beziehung zwischen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 . Bei der hier beobachteten Ausrichtung des Lithiumniobats bildet sich Lithiumtriniobat in drei Orientierungen, deren $[10\bar{1}]$ -Achsen jeweils parallel zur $[001]$ -Achse vom Lithiumniobat verlaufen [80]. Sie unterscheiden sich lediglich durch eine um jeweils 120° verschiedene Rotation um die $[10\bar{1}]$ -Achse. Das daraus resultierende Beugungsbild ist in Abbildung 5.16.d dargestellt. Es setzt sich wie folgt zusammen: In dem Beugungsbild von LiNb_3O_8 (Abb. 5.16.b) können die Reflexe aus jeder zweiten horizontalen Reihe vernachlässigt werden, da diese aufgrund ihrer geringen Intensitäten nicht im Experiment beobachtet werden können. Das daraus resultierende Beugungsbild (Abb. 5.16.c) wird mit den um 120° und 240° gedrehten Versionen überlagert und ergibt so das Beugungsbild in Abbildung 5.16.d. Der Vergleich dieses Beugungsbildes mit der FFT der bei 500°C ausgeheilten Probe zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, wodurch die Bildung von Lithiumtriniobat bei dieser Ausheiltemperatur belegt ist. Es kann allerdings auch eine Mischung von LiNbO_3 - und LiNb_3O_8 -Phasen vorliegen, da Lithiumtriniobat an allen Positionen der Beugungsreflexe von Lithiumniobat ebenfalls Reflexe aufweist (siehe rot eingefärbte Reflexe in Abb. 5.16.d). Die Langzeitausheilung bei 500°C ist damit ebenfalls nicht für die Synthese von in kristallinem LiNbO_3 eingebetteten Silbrenanopartikeln geeignet.

Da laut De Sario et al. [78] die Geschwindigkeit der Bildung von LiNb_3O_8 bis zu einer Ausheiltemperatur von 800°C zunimmt, ist anzunehmen, dass sich bei der Ausheilung bei 600°C mehr Lithiumtriniobat bildet als bei 500°C . Dies wird durch die FFT der entsprechenden TEM-Aufnahme bestätigt (Abb. 5.15), welche ebenfalls Beugungsreflexe von LiNb_3O_8 aufweist. Da die FFT der bei 600°C ausgeheilten Probe gegenüber der bei 500°C ausgeheilten mehr Beugungsreflexe aufweist und diese punktförmiger sind, kann von einer höheren Kristallqualität der LiNb_3O_8 -Schicht ausgegangen werden. Die klare Grenze der Oberflächenschicht der bei 600°C ausgeheilten Probe in Abbildung 5.12 deutet auf eine klare Abgrenzung zwischen Lithiumniobatsubstrat und Lithiumtriniobatschicht hin, wohingegen die fehlende Grenze bei der bei 500°C ausgeheilten Probe eher für eine Mischung beider Phasen spricht.

Ergänzend zu den TEM-Untersuchungen wurden Röntgendiffraktogramme ($\Theta/2\Theta$ -Messungen) der Proben im Winkelbereich von 32 bis 40° angefertigt. Diese sind für die entsprechenden Proben in Abbildung 5.17 dargestellt. Eine Liste der Röntgenreflexe von LiNbO_3 , LiNb_3O_8 und Ag in diesem Winkelbereich ist in Tabelle 5.2 zu finden. Unbehandeltes Lithiumniobat weist bei $34,82^\circ$ ($0,257\text{ nm}$ Netzebenenabstand) einen Reflex der (110) -Ebene auf, welche bei dem verwendeten x-Schnitt-Lithiumniobat parallel zur Oberfläche liegt. Die bei Raumtemperatur implantierte Probe besitzt eine dünne amorphisierte Oberflächenschicht (siehe Abb. 5.15), welche aufgrund der fehlenden Kristallstruktur nicht direkt im Diffraktogramm sichtbar ist. Allerdings bewirkt die amorphe Schicht aufgrund ihrer geringeren Dichte und damit größeren Ausdehnung [142, 143] eine Verspannung des darunter liegenden kristallinen Lithiumniobats, woraus die Schulter des 110 -Reflexes zu niedrigeren 2Θ -Werten resultiert.

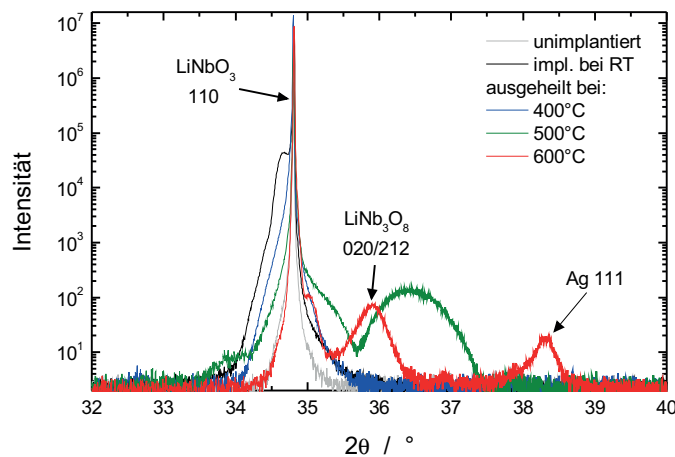


Abbildung 5.17: $\Theta/2\Theta$ -Messungen einer unimplantierten sowie einer bei Raumtemperatur mit Silber implantierten LiNbO_3 -Probe und der für 1280 min ausgeheilten Proben.

Nach der Ausheilung bei 400 °C für 1280 min hat sich die Intensität dieser Schulter signifikant verringert. Dies ist auf eine Reduzierung der Verspannung aufgrund der erhöhten Mobilität der Atome während der Ausheilung zurückzuführen.

Bei 500 °C nimmt die Intensität dieser Schulter weiter ab, dafür bildet sich allerdings auf der Seite höherer Winkel eine weitere Schulter und ein neuer, sehr breiter Reflex bildet sich bei ungefähr 36,4°. Dieser kann auf die Bildung von LiNb_3O_8 zurückgeführt werden. Lithiumtriniobat bildet sich epitaktisch mit der $[10\bar{1}]$ -Achse parallel zur $[001]$ -Lithiumniobatachse (siehe Abschnitt 2.2). Da sich Lithiumtriniobat in drei verschiedenen, um die $[10\bar{1}]$ -Achse rotierten Orientierungen bildet, befinden sich die (212)-, $(\bar{2}1\bar{2})$ - und $(0\bar{2}0)$ -Ebenen parallel zur (110)-Ebene von LiNbO_3 (siehe Abb. 5.16.a und .c) und somit parallel zur Oberfläche der x-Schnitt-Probe. Daher ist zu erwarten, dass die 020- und 212-Reflexe (und die dazu äquivalenten Reflexe) in der XRD-Messung bei 2Θ -Werten von 35,65 bzw. 35,9° (Tab. 5.2) beobachtet werden können. Diese Positionen weichen allerdings signifikant von dem bei 36,4° gemessenen Röntgenreflex ab. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liegt in der bereits erwähnten Mischung aus LiNbO_3 und LiNb_3O_8 in der oberflächennahen Schicht. Dadurch werden die LiNb_3O_8 -Kristallite verspannt und der Netzebenenabstand liegt nicht mehr bei dem vom Volumenmaterial.

Wird die Ausheiltemperatur auf 600 °C erhöht, verschiebt sich der Röntgenreflex der (020)- und (212)-Ebene zu ungefähr 35,9°. Dieser Wert stimmt wesentlich besser mit den theoretischen Positionen der Reflexe aus Tabelle 5.2 überein, was auf größere, nicht durch LiNbO_3 verspannte LiNb_3O_8 -Kristallite hindeutet. Das bestätigen zum Einen die TEM-Untersuchungen, welche eine höhere LiNb_3O_8 -Kristallqualität gezeigt haben und zum Anderen die STEM-Aufnahmen (Abb. 5.12), in denen eine klare Grenze zwischen Lithiumniobat und -triniobat zu erkennen ist. Außerdem ist in dem Diffraktogramm der bei 600 °C ausgeheilten Probe ein zusätzlicher

Tabelle 5.2: Berechnete Röntgenreflexe für den gemessenen 2θ -Bereich von 32 bis 40° für LiNbO_3 , LiNb_3O_8 und Ag. Bei LiNb_3O_8 wurden nur Reflexe mit einer norm. Intensität $I/I_{\max} > 1\%$ aufgenommen.

Material	Röntgenreflex	2θ -Winkel	norm. Intensität
LiNbO_3	014	$32,70^\circ$	37,8 %
	110	$34,82^\circ$	22,2 %
	006	$38,95^\circ$	3,8 %
LiNb_3O_8	412	$34,45^\circ$	2,3 %
	020	$35,65^\circ$	23,8 %
	212	$35,92^\circ$	26,3 %
	$20\bar{3}$	$36,12^\circ$	3,1 %
	600	$36,99^\circ$	3,2 %
	$60\bar{2}$	$38,10^\circ$	10,3 %
	$40\bar{3}$	$38,59^\circ$	1,5 %
	$22\bar{1}$	$38,69^\circ$	3,4 %
	$61\bar{1}$	$39,70^\circ$	2,6 %
Ag	111	$38,12^\circ$	100 %

Reflex bei $(38,3 \pm 0,05)^\circ$ zu beobachten, welcher der (111)-Ebene von Silber zugeordnet werden kann. Die Position dieses 111-Reflexes weicht um ungefähr $0,2^\circ$ von der berechneten Position ab (Tab. 5.2), was analog zu den LiNb_3O_8 -Kristalliten der 500°C -Probe auf Verspannungen durch das umgebende Material zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass bei Ausheiltemperaturen unter 600°C kein Röntgenreflex von Silber zu beobachten war, könnte zwei Ursachen haben: Zum Einen könnte unterhalb von 600°C kein reines Silber, sondern eine Mischung aus Silber und Niob/Lithium/Sauerstoff vorliegen, zum Anderen könnten sich die anfänglich zufällig orientierten Partikel erst bei der vollständigen Rekristallisation der Umgebung ausrichten und damit bei der XRD-Messung sichtbar werden. Gegen die Mischung von Silber mit Atomen der Matrix sprechen die optischen Messungen des nächsten Abschnittes, welche sich gut mit dem Vorhandensein von reinen Silberpartikeln erklären lassen. Allerdings kann auch die Ausrichtung der Partikel nicht ohne Weiteres belegt werden, da der Silberreflex bei der bei 400°C implantierten Probe, welche ebenfalls eine hohe Kristallinität aufweist, nicht zu beobachten ist (Abb. 5.3).

5.3.2 Entwicklung der Plasmonenresonanz

Die gemessenen Extinktionsspektren der bei Raumtemperatur mit 10^{17} cm^{-2} Silber implantierten und bei 400 , 500 bzw. 600°C ausgeheilten Lithiumniobatproben sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Dafür wurde das einfallende Licht jeweils einmal entlang der ordentlichen und der außerordentlichen Achse von LiNbO_3 polarisiert. Bei der bei 400°C ausgeheilten Probe kann nur eine geringe Rotverschiebung bei beiden Polarisierungen beobachtet werden. Die 500°C -

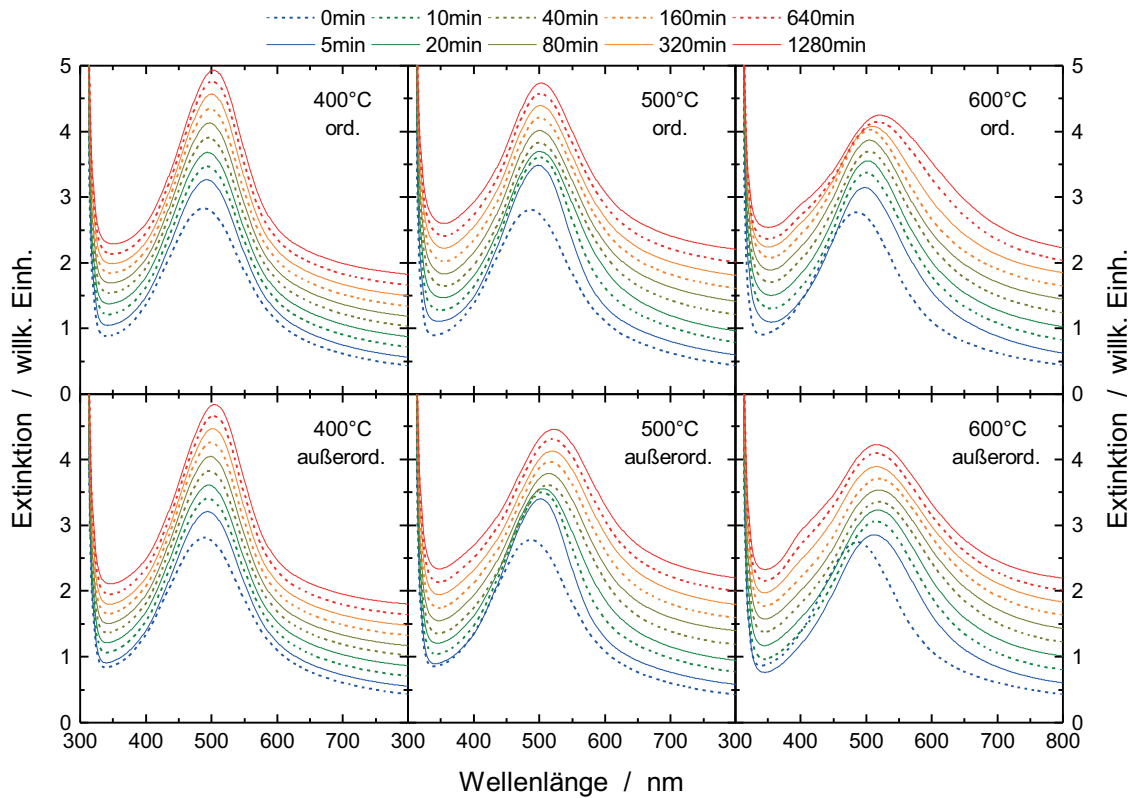


Abbildung 5.18: Die Extinktionsspektren der bei 400, 500 bzw. 600 °C ausgeheilten Proben. Das einfallende Licht wurde jeweils entlang der ordentlichen als auch der außerordentlichen Achse von Lithiumniobat polarisiert.

Probe zeigt insbesondere bei der außerordentlichen Polarisation eine starke Rotverschiebung bei steigender Ausheildauer und eine geringe Verbreiterung der Plasmonenresonanz. Da die Größenverteilung der Partikel gegenüber der 400 °C-Serie nahezu konstant bleibt (siehe Abb. 5.12), ist diese Verbreiterung ein Hinweis auf eine Umgebung mit inhomogenem Brechungsindex. Dies stimmt sehr gut mit der für diese Serie bereits festgestellten Mischung aus Lithiumniobat und Lithiumtriniobat überein. Bei der Ausheilung bei 600 °C ist ebenfalls eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz zu erkennen. Diese kann allerdings hauptsächlich auf das Anwachsen der Silberpartikel zurückgeführt werden, welches eine Verbreiterung der Resonanz bewirkt.

Zur genauen Auswertung der Plasmonenresonanzen wurden analog zur Auswertung der Kurzeitenausheilung die Positionen der Resonanzen bestimmt und über der Ausheildauer in Abbildung 5.19 aufgetragen. Zusätzlich zu den gemessenen SPR-Positionen der drei Proben sind die simulierten SPR-Positionen von 5 nm großen Nanopartikeln bei ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht angegeben (graue Linien). Deren Größe entspricht ungefähr der effektiven Größe der Nanopartikel der 400 und 500 °C-Serie. Bei diesen Ausheiltemperaturen wären folglich bei einer vollständigen Wiederherstellung des Lithiumniobats SPR-Positionen in der Nähe der simulierten Linien zu erwarten.

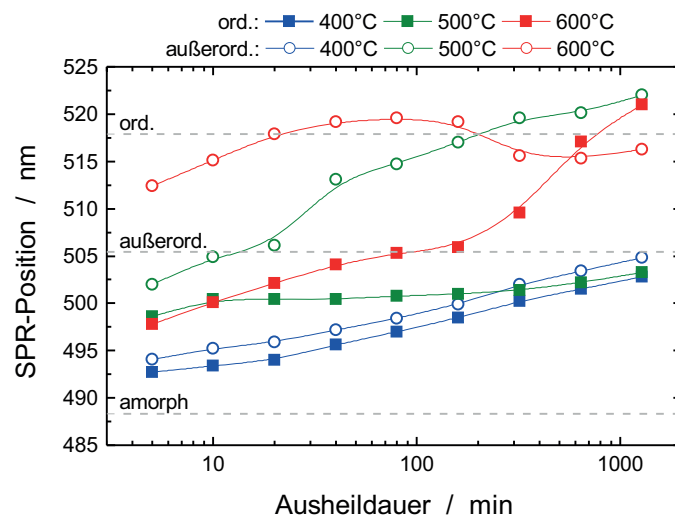


Abbildung 5.19: Entwicklung der SPR-Positionen der Langzeitausheilungsreihen bei ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht. Die grauen Linien zeigen die simulierten Positionen der SPR von Nanopartikeln mit Durchmessern von 5 nm, welche näherungsweise denen der 400 und 500°C-Proben entsprechen.

Die Position der Plasmonenresonanz der bei 400 °C ausgeheilten Probe steigt stetig, wobei der Abstand bei den beiden Polarisierungen sehr konstant bei ungefähr 1,6 nm liegt. Da die Partikelgrößenverteilung bei dieser Ausheiltemperatur konstant ist, kann dies nur auf eine Veränderung der optischen Eigenschaften der Umgebung der Partikel zurückgeführt werden. Die Rotverschiebung der Plasmonenresonanzen kann gemäß dem Verlauf der Brechungsindizes in Abbildung 3.1 mit einer langsamen Rekristallisation des Lithiumniobats erklärt werden. Die beobachtete Rotverschiebung der SPR-Position bei außerordentlich polarisiertem Licht gegenüber der bei ordentliche polarisiertem Licht lässt sich gemäß Abbildung 3.3.b mit einer relativen Defektkonzentration von über 60 % erklären. Auch der Abstand der beiden Resonanzen stimmt gut mit relativen Defektkonzentrationen zwischen ungefähr 95 und 65 % überein. Es kann daher von einer langsamen Rekristallisation des Lithiumniobats ausgegangen werden, wobei die relative Defektkonzentration auch nach 1280 min noch über 60 % liegt.

Bei den bei 500 und 600 °C ausgeheilten Proben ergeben die UV/Vis-Messungen in Übereinstimmung mit den XRD- und TEM-Untersuchungen eine Lithiumtriniobatumgebung der Nanopartikel. Die bei 500 °C ausgeheilte Probe weist ein positiv doppelbrechendes Verhalten auf, wobei der Abstand zwischen den Plasmonenresonanzen bei ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht mit bis zu 19 nm nicht mit Lithiumniobat erklärt werden kann (vgl. Abb. 3.3.b). Analog kann auch bei der bei 600 °C ausgeheilten Probe aufgrund der Lage der Plasmonenresonanzen die Existenz von Lithiumniobat in der Nähe der Partikel ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass es bei der Ausheilung bei 400 °C nur zu einer geringen Rekristallisation kommt und dass das Ausheilen bei 500 und 600 °C zur Bildung von Lithiumtriniobat führt.

5.4 Ausheilung in feuchter Sauerstoff-Atmosphäre

Ein weiteres vielversprechendes Ausheilverfahren für Lithiumniobat ist die Ausheilung in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff. De Sario et al. [78] konnten zeigen, dass es bei der zweistündigen Temperaturbehandlung in feuchtem Sauerstoff bei keiner Temperatur zur Bildung von Lithiumtriniobat kommt, wohingegen sich bei trockenem Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 550 und 850 °C Lithiumtriniobat bildet. Ähnliches konnte von Kling et al. [55] bei der Ausheilung von mit Chrom implantiertem Lithiumniobat beobachtet werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine bei Raumtemperatur mit 380 keV Silber bis zu einer Fluenz von 10^{17} cm^{-2} implantierte Probe in einem Rohrofen bei 600 °C in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff ausgeheilt (siehe Abschnitt 4.2).

Die STEM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 5.20 im Vergleich mit einer unausgeheilten Probe dargestellt. Bei der ausgeheilten Probe ergeben sich zum Einen wesentlich größere Nanopartikel mit Durchmessern von bis zu 20 nm und zum Anderen eine Diffusion von Silber in Richtung des Substrats. So ist die Oberflächenschicht, in der sich die Nanopartikel befinden, durch die Ausheilung von ungefähr 200 nm auf über 250 nm angewachsen. Die Tatsache, dass die bei 600 °C ausgeheilte Probe scheinbar mehr Silber als die unausgeheilte Probe enthält, ist auf eine höhere Dicke der bei der STEM-Untersuchung verwendeten Lamelle zurückzuführen. Die ausgeheilte Probe weist im Gegensatz zur unausgeheilten Probe eine wesentlich rauere Oberfläche und eine ungefähr 80 nm dicke dunklere Oberflächenschicht auf. Beides deutet auf die Bildung von Lithiumtriniobat während der Ausheilung hin.

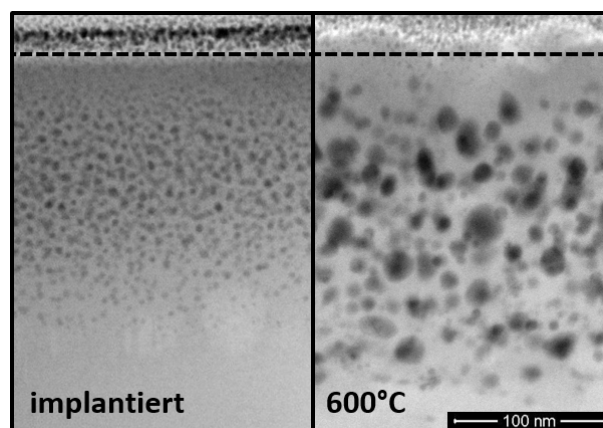


Abbildung 5.20: STEM-Aufnahmen einer unausgeheilten sowie einer bei 600 °C für eine Stunde in feuchter Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Probe. Die Proben wurden jeweils bei Raumtemperatur mit Silber implantiert. Die gestrichelte Linie stellt die Probenoberfläche dar.

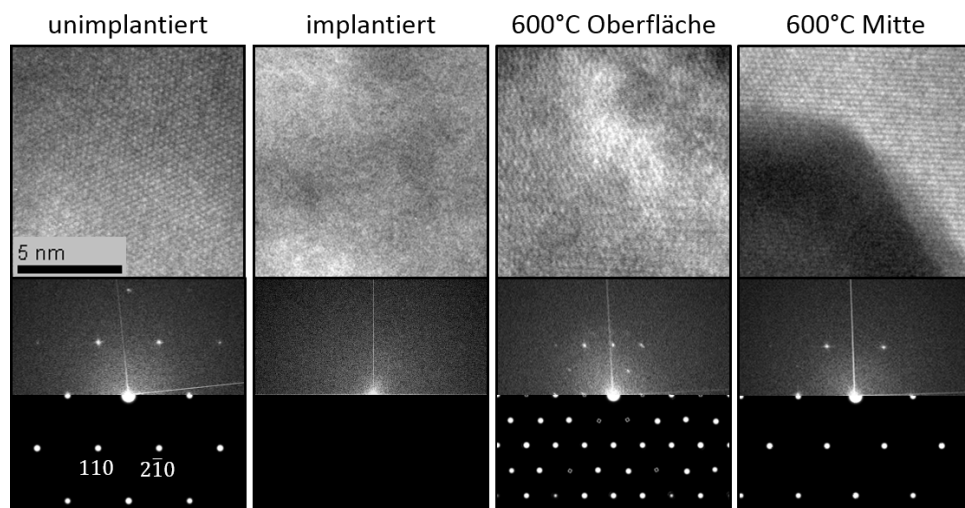


Abbildung 5.21: Obere Reihe: TEM-Aufnahmen einer unimplantierten und bei Raumtemperatur mit Silber implantierten Probe sowie einer bei 600 °C für eine Stunde in feuchter O₂-Atmosphäre ausgeheilten Probe. Von letzterer sind Aufnahmen der Oberfläche und des Zentrums der Silberverteilung dargestellt. Untere Reihe: Die dazugehörigen FFTs sowie die simulierten Beugungsbilder von Lithiumniobat bzw. Lithiumtriniobat.

Eine genauere Bestimmung der Kristallqualität der bei 600 °C in feuchter Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Probe wurde durch eine TEM-Untersuchung erreicht. In Abbildung 5.21 sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst. In der oberen Reihe sind die TEM-Aufnahmen einer unimplantierten, einer bei Raumtemperatur implantierten und einer bei 600 °C ausgeheilten Probe dargestellt. Die Aufnahmen der ausgeheilten Probe zeigen die Probenoberfläche sowie das Zentrum der Partikelverteilung. In der unteren Reihe in Abbildung 5.21 sind die jeweiligen FFTs und die simulierten Beugungsbilder von Lithiumniobat bzw. -triniobat dargestellt. Die Oberfläche der bei 600 °C ausgeheilten Probe weist verschiedene kristalline Bereiche auf, was auf eine polykristalline Zusammensetzung hinweist. In der FFT der dargestellten TEM-Aufnahme sind die für Lithiumtriniobat typischen Beugungsreflexe zu erkennen. Dies belegt, dass die in der STEM-Aufnahme beobachtete dunklere Oberflächenschicht aus Lithiumtriniobat besteht. In der Mitte der Partikelverteilung besteht die Umgebung der Nanopartikel laut der TEM-Untersuchung aus einem kristallinem Material mit hoher Kristallqualität. In der FFT einer TEM-Aufnahme aus diesem Bereich (Abb. 5.21 rechts) sind nur die Beugungsreflexe von Lithiumniobat zu erkennen. Die Schärfe dieser Reflexe bestätigt die bereits in der TEM-Aufnahme beobachtete hohe Kristallqualität. Die Ausheilung bei 600 °C in feuchtem Sauerstoff führt demnach zur Rekristallisation des anfänglich amorphen Lithiumniobats und zur Bildung einer polykristallinen, ungefähr 80 nm dicken Oberflächenschicht aus Lithiumtriniobat. Dies steht im Gegensatz zu der 600 °C-Ausheilung im Vakuum aus dem vorherigen Abschnitt, bei der die komplette Oberflächenschicht in Lithiumtriniobat umgewandelt wurde. Die Ausheilung in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff führt demnach zu einer signifikanten Reduktion des Anteils an Lithiumtriniobat.

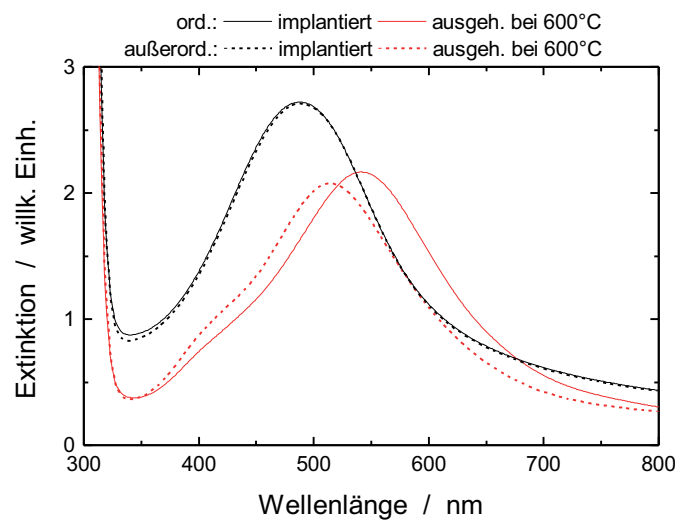


Abbildung 5.22: UV/Vis-Spektren einer unausgeheilten sowie einer für eine Stunde bei 600 °C in einer feuchten O₂-Atmosphäre ausgeheilten Probe.

Die Veränderungen der Extinktionsspektren durch die Ausheilung bei 600 °C in feuchtem Sauerstoff sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Da die Silbernanoartikel vor der Ausheilung in amorphem Lithiumniobat eingebettet sind, sind die resultierenden Plasmonenresonanzen unabhängig von der Polarisation des verwendeten Lichts und es ergeben sich SPR-Positionen von ungefähr 488 nm. Nach der Ausheilung sind die meisten Silbernanoartikel laut den TEM-Untersuchungen in kristallinem Lithiumniobat eingebettet. Daher unterscheiden sich die Plasmonenresonanzen bei den beiden gezeigten Polarisationen und es ergeben sich die SPR-Positionen zu 541,3 nm (ord.) und 514,3 nm (außerord.). Damit ist die Plasmonenresonanz bei ordentlich polarisiertem Licht rotverschoben zu der bei außerordentlich polarisiertem Licht, was typisch für eine Umgebung aus kristallinem Lithiumniobat mit einer geringen relativen Defektkonzentration ist (vgl. Abb. 3.3.b). Allerdings ist der Abstand der beiden Resonanzen mit ungefähr 27 nm größer als der durch die Mie-Theorie berechnete Wert. Dieser beträgt bei einem angenommenen effektiven Durchmesser von 16 nm ungefähr 13 nm (SPR-Positionen bei ungefähr 527 und 514 nm). Die Ursache für diese Abweichung könnte die Eindiffusion von Protonen und die damit verbundenen Bildung von $(\text{Li}_{1-x}\text{H}_x)\text{NbO}_3$ darstellen, woraus eine Änderung der Brechungsindizes resultiert [130].

5.5 Zusammenfassende Diskussion

Bei der Raumtemperaturimplantation von Silber in Lithiumniobat ergibt sich eine vollständige Amorphisierung des bestrahlten Bereichs und die Bildung von relativ kleinen Silbernanoartikeln. Im Gegensatz dazu entstehen bei der 400 °C-Implantation größere Partikel in kristallinem, aber geschädigtem und verspanntem Lithiumniobat. Damit konnte gezeigt werden,

dass es durch die Erhöhung der Implantationstemperatur bei der Ionenstrahlsynthese von Nanopartikeln in Lithiumniobat möglich ist, die Amorphisierung des bestrahlten Bereiches zu vermeiden.

Die Kurzzeitausheilungen der RT- und HT-Proben zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf: Die Partikelgrößen nahmen mit zunehmender Ausheiltemperatur zu und erreichten bei 900 °C maximal rund 45 nm. Außerdem kam es zu einer teilweisen Rekristallisation des geschädigten Bereiches, wobei sich allerdings bei höheren Ausheiltemperaturen eine Lithiumtriniobatschicht an der Oberfläche bildete. Ein ähnliches Verhalten konnte auch von Rebouta et al. [79] bei einer vergleichbaren Ausheilung einer mit Hafnium implantierten LiNbO_3 -Probe festgestellt werden. So hatten RBS/C-Messungen eine vollständige Rekristallisation des Lithiumniobats angedeutet, wobei für eine Kanalisierung in der Oberflächenschicht ein gegenüber dem Substrat veränderter Winkel nötig war. Dies ist ein Hinweis auf eine andere Phase. Außerdem ergab eine Kernreaktionsanalyse (*Nuclear Reaction Analysis* - NRA), dass ungefähr 75 % des Lithiums der Oberflächenschicht fehlte, woraus Rebouta et al. [79] auf die Bildung von epitaktisch gewachsenem Lithiumtriniobat schlossen.

Die Langzeitausheilung der bei Raumtemperatur implantierten Probe zeigte bei 400 °C nur eine geringe Rekristallisation des Lithiumniobats und bei 500 bzw. 600 °C die Bildung von LiNb_3O_8 . Dies stimmt mit den Beobachtungen von McCoy et al. [148] überein, welche bei der Ausheilung von kristallinem Lithiumniobat an Luft die Bildung von Lithiumtriniobat im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C beobachten konnten.

Die von De Sario et al. [78] beobachtete Reduktion der Bildung von Lithiumtriniobat bei der Ausheilung in feuchtem Sauerstoff konnte bestätigt werden. So ergab die 600 °C-Ausheilung einer bei Raumtemperatur mit Silber implantierten Probe in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff eine fast vollständige Wiederherstellung des kristallinen Lithiumniobats. Nur an der Probenoberfläche bildete sich eine dünne Lithiumtriniobatschicht. Die Bildung dieser Schicht könnte eventuell durch die Erhöhung der Ausheiltemperatur oder der Ausheilzeit vermieden werden.

Für eine erfolgreiche Synthese der Silbernanopartikel stellen folglich die Implantation bei 400 °C oder die Ausheilung in feuchtem Sauerstoff die besten Kompromisse aus hoher Kristallqualität und der Vermeidung der Bildung von LiNb_3O_8 dar. Folglich ist die Kombination der beiden Ansätze - Implantation bei 400 °C mit anschließender Ausheilung in feuchtem Sauerstoff - besonders vielversprechend für weitere Experimente.

Kapitel 6

Synthese von Goldnanopartikeln in Lithiumniobat

Neben den im vorherigen Kapitel vorgestellten Silbernanopartikeln wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Synthese von in Lithiumniobat eingebetteten Goldnanopartikeln untersucht. Gold wird genau wie Silber in vielen plasmonischen Anwendungen verwendet [85, 121, 149] und besitzt laut den Berechnungen aus Abschnitt 3.1.3 eine gegenüber Silber um rund 100 nm rotverschobene Plasmonenresonanz. Bei der Implantation der Goldionen wurden Ionenenergien von 640 keV und Fluenzen von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ verwendet (siehe Abschnitt 4.1). Bei dieser Implantationsenergie ergibt sich laut SRIM [127] eine zur Silberimplantation identische projizierte Ionenreichweite. Die Implantationen erfolgten mit dem Tandetron JULIA der FSU Jena und wurden bei Raumtemperatur (RT) und 400 °C (HT) durchgeführt, wobei die Implantationsdauer jeweils ungefähr 14 Stunden betrug. Die Probenpräparation, die anschließenden Ausheilexperimente sowie die Probencharakterisierung wurden in Zusammenarbeit mit Felix Feix [150] durchgeführt.

6.1 Sukzessive Kurzzeitausheilung

Die STEM-Aufnahmen der bei Raumtemperatur (RT) sowie 400 °C mit Gold implantierten Lithiumniobatproben sind in Abbildung 6.1 für verschiedene Schritte der Kurzzeitausheilung dargestellt. Die Ausheilung erfolgte sukzessiv zwischen 300 und 900 °C in Schritten von 50 °C und Ausheilzeiten von jeweils 30 s (vgl. Abschnitt 4.2). Direkt nach der Implantation sind in der Aufnahme der RT-Probe keine Nanopartikel zu erkennen, was im Vergleich zur Silberimplantation (Kapitel 5) auf die um den Faktor 5 geringere Ionenfluenz zurückzuführen ist. Außerdem ist anzunehmen, dass sich die Probe bei der Goldimplantation, aufgrund der um den Faktor 0,067 geringeren Stromdichte, wesentlich weniger aufheizt als bei der Silberimplantation (siehe Abschnitt 4.1), wodurch die eingebrachten Goldatome weniger mobil sind.

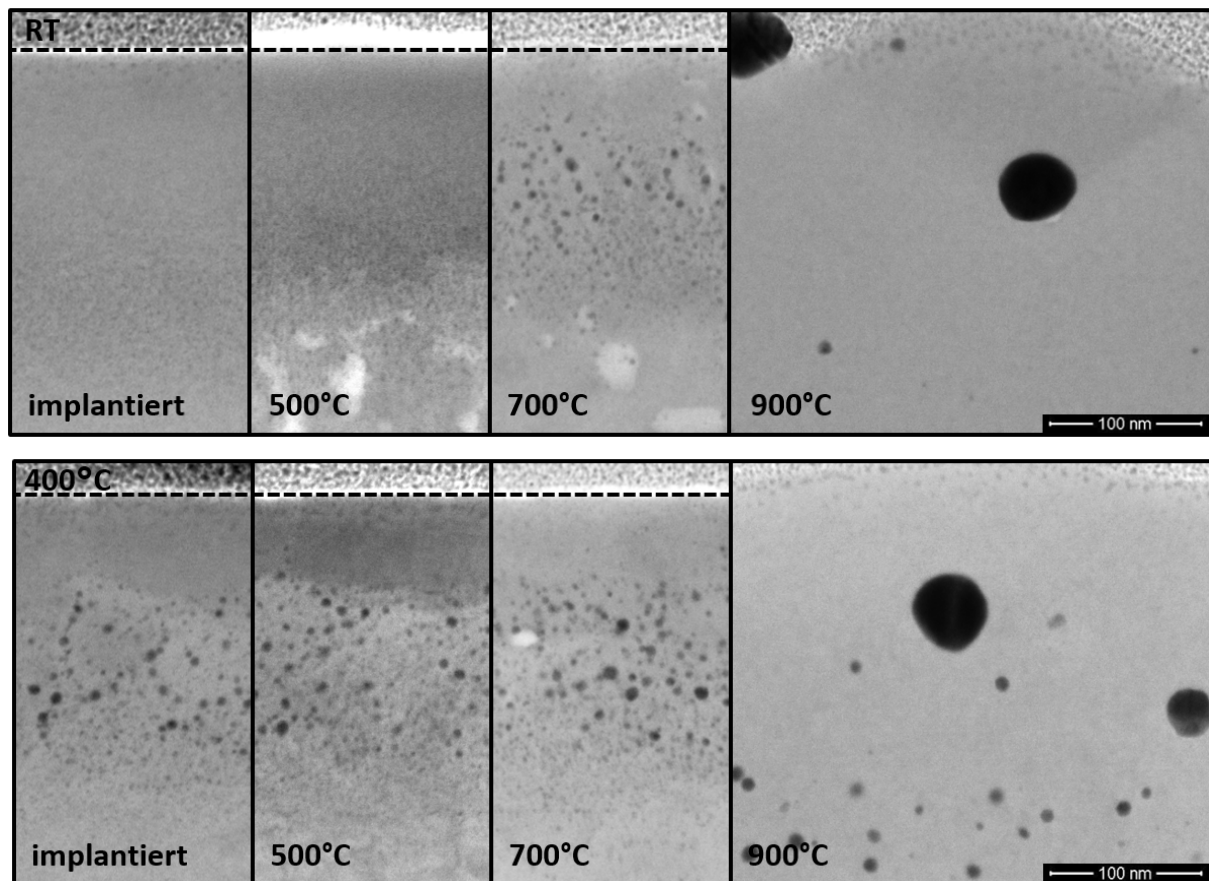


Abbildung 6.1: STEM-Aufnahmen der Kurzzausheilserien der bei Raumtemperatur (oben) und 400 °C (unten) mit Gold implantierten Proben.

Durch die Implantation bei 400 °C wird eine signifikant höhere Mobilität der Goldatome erreicht, wodurch es im Gegensatz zur Raumtemperaturimplantation auch schon während der Implantation zur Keimbildung und dem Wachstum von bis zu 8 nm großen Goldnanopartikeln kommt (Abb. 6.1 unten).

Das Ausheilen der RT-Probe bis zu 500 °C führt zur Bildung von kleinen Nanopartikeln mit Durchmessern von weniger als 3 nm. Diese wachsen bei der Erhöhung der Ausheiltemperatur bis 700 °C auf bis zu 5,5 nm an. Bei beiden Ausheiltemperaturen sind am Ende der Ionenreichweite Hohlräume zu erkennen. Diese lassen sich analog zu denen der Silberimplantation mit der Diffusion und Agglomeration von Leerstellen erklären. Eine weitere Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 900 °C führt zur Bildung einiger sehr großer Nanopartikel mit Durchmessern von 30 bis 50 nm sowie vieler Partikel mit Durchmessern kleiner als 8 nm. Außerdem sind in der STEM-Aufnahme einige dunklere Substratauswölbungen sowie einige größere Goldnanopartikel auf der Probenoberfläche zu beobachten. Die Auswölbungen sind analog zu der dunkleren Oberflächenschicht der Silber-Kurzzausheilung (siehe Abb. 5.7) auf Lithiumtri-niobat zurückzuführen. Die Bildung von Goldpartikeln auf der Probenoberfläche wäre nicht zu erwarten gewesen, da bei Gold von einer gegenüber Silber geringeren Diffusionsgeschwindig-

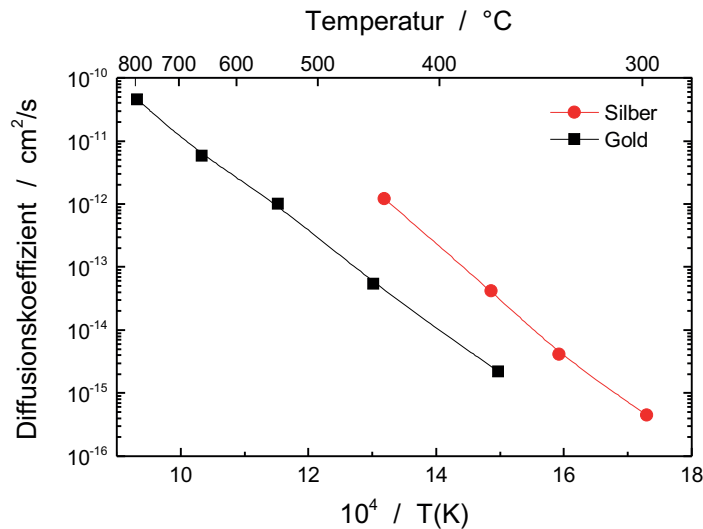


Abbildung 6.2: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten von Silber und Gold in amorphem Silizium. Die Daten von Silber stammen aus [151] und die von Gold aus [152].

keit ausgegangen werden kann. Die Diffusionskoeffizienten sind zwar bei Lithiumniobat weder für Gold noch für Silber bekannt, allerdings ergeben sich bei anderen Substraten, wie zum Beispiel amorphem Silizium (Abb. 6.2), ein um mindestens eine Größenordnung höherer Diffusionskoeffizient von Silber. Eine Erklärung für die Diffusion von Gold an die Probenoberfläche liefert die Draufsicht der Probe in Abbildung 6.3. In dieser sind die $LiNb_3O_8$ -Auswölbungen als längliche „Hügel“ zu erkennen und es wird deutlich, dass sich die Goldnanopartikel auf der Oberfläche ausschließlich an der Grenze zwischen Lithiumniobat und -triniobat bilden. Daraus kann geschlossen werden, dass die starke Diffusion von Gold über die Phasengrenze von $LiNbO_3$ und $LiNb_3O_8$ erfolgt. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei der Kurzzeitausheilung der mit Silber implantierten Proben (Abb. 5.7) beobachtet werden: Die wenigen, sehr großen Silberpartikel befanden sich fast ausschließlich an der Grenzfläche von Lithiumniobat und -triniobat. Da das Lithiumtriniobat bei den mit Silber implantierten Proben allerdings die komplette Oberfläche bedeckte, diffundierten die Silberatome hauptsächlich in einer Ebene innerhalb der Probe und es bildeten sich somit nur wenige Partikel auf der Oberfläche. Der Grund für die im Fall der Goldimplantation nur teilweisen Bedeckung der Probe mit $LiNb_3O_8$ könnte zum Einen an der geringeren Schädigung bei der Implantation liegen (siehe Abb. 4.1.b) und zum Anderen an einer möglichen metallinduzierten Kristallisation von Lithiumniobat an den Goldpartikeln. Solch eine Rekristallisation konnte zum Beispiel bei amorphem Silizium oder Germanium und dünnen Schichten aus Gold, Silber oder Aluminium beobachtet werden [153, 154].

Die maximale Größe der Nanopartikel nach der Goldimplantation bei 400 °C beträgt ungefähr 8 nm und diese bleibt bis zur Ausheiltemperatur von 700 °C auch nahezu unverändert (Abb. 6.1). Im Vergleich zur RT-Probe fällt auf, dass es zu fast keiner Bildung von Hohlräumen

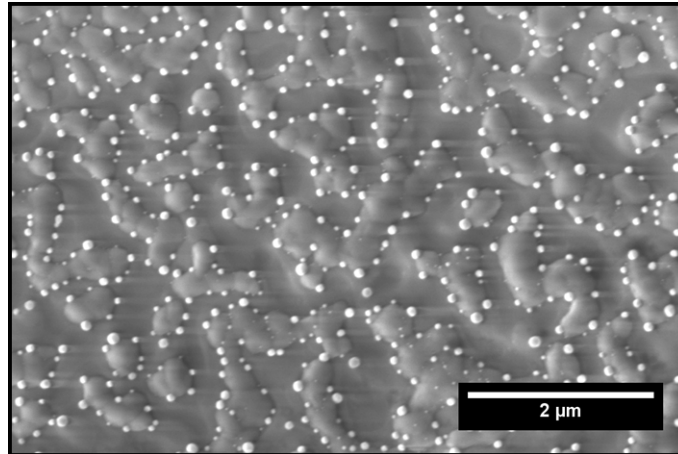


Abbildung 6.3: Rasterelektronische Aufnahme der Oberfläche der bei Raumtemperatur mit Gold implantierten und anschließend bis 900 °C ausgeheilten Probe.

in diesem Temperaturbereich kommt. Dies konnte ebenfalls bei den mit Silber implantierten Proben beobachtet werden und ist auf ein dynamisches Ausheilen von Defekten, z.B. Frenkel-Paaren, bereits während der Implantation zurückzuführen. Auffällig an der Probe direkt nach der Implantation sowie nach dem 500 °C-Ausheilschritt ist die in der STEM-Abbildung dunkle Oberflächenschicht mit einer Dicke von ungefähr 70 bis 80 nm. Diese deutet auf die Existenz von Lithiumtriniobat hin, welches sich während der, mit 14 Stunden sehr langen, Implantation bei 400 °C gebildet hat. Auch nach dem Ausheilschritt bei 700 °C ist noch ein geringer Kontrastunterschied zu erkennen, welcher nach dem 900 °C-Ausheilschritt verschwunden ist. Nach diesem Ausheilschritt sind, ähnlich zu der bei Raumtemperatur implantierten Probe, einige große und viele kleine Goldpartikel zu beobachten. Allerdings fehlen die dunkleren Auswölbungen, was auf die Abwesenheit von Lithiumtriniobat schließen lässt. Die Rückumwandlung von Lithiumtriniobat in Lithiumniobat bei Ausheiltemperaturen oberhalb von 800 °C konnte bereits von Born et al. [81] und [78] beobachtet werden. Interessant ist, dass diese Rückumwandlung nur bei der bei 400 °C mit Gold implantierten Probe festgestellt werden konnte. Bei der Silberimplantation bei 400 °C kam es bei der anschließenden Kurzeitenausheilung zu keiner sichtbaren Rückumwandlung, da es aufgrund der höheren Defektbildung während der Implantation (siehe Abb. 4.1.b) zu einer Vermehrten Bildung von LiNb_3O_8 bei mittleren Ausheiltemperaturen kam und deren Rückumwandlung längere Ausheilzeiten bei höheren Temperaturen benötigen würde.

In Abbildung 6.4 sind die RBS/C-Spektren der RT- und HT-Probe für verschiedene Ausheiltemperaturen dargestellt. Bei der RT-Probe zeigt sich im Niobsignal eine breite, amorphe Oberflächenschicht. Die Ausheilschritte bis 500 bzw. 700 °C führen zu einer geringen Rekristallisation des LiNbO_3 -Substrats in Richtung Probenoberfläche. Auch dies konnte ähnlich bei der mit Silber implantierten Probe beobachtet werden. Dafür unterscheiden sich die RBS-Spektren

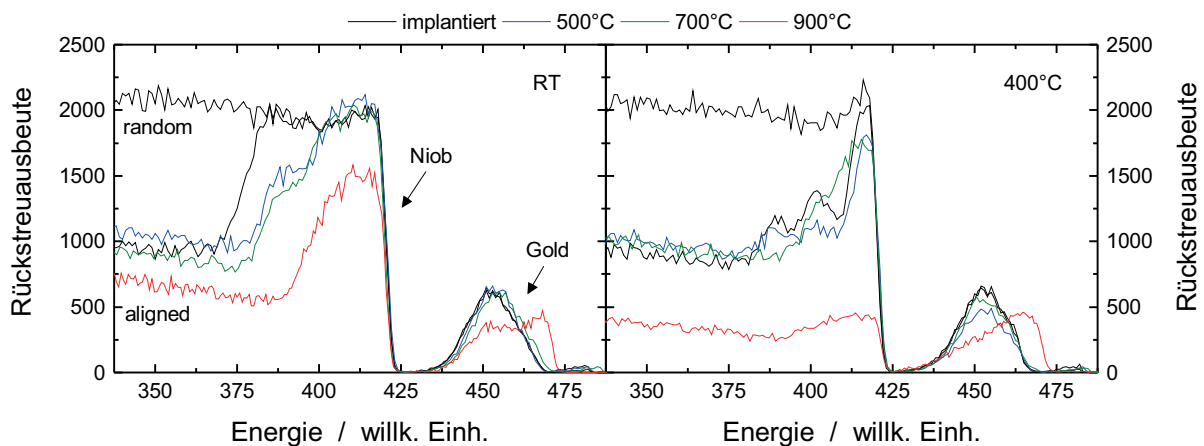


Abbildung 6.4: RBS/C-Spektren der bei Raumtemperatur und 400 °C mit Gold implantierten Proben bei verschiedenen Kurzzeitausheilschritten. Die Spektren wurden unter Verwendung von 2,7 MeV Heliumionen aufgenommen.

nach der 900 °C-Ausheilung deutlich. Statt einer maximalen Rückstreuerausbeute auf dem Niveau der „Random“-Messung ist hier eine wesentlich geringere Ausbeute zu erkennen. Damit muss zumindest teilweise kristallines Lithiumniobat an der Oberfläche vorliegen. Dies stimmt mit den STEM- und REM-Aufnahmen aus den Abbildungen 6.1 und 6.3 überein, durch die bereits von einer nur teilweisen Umwandlung der Probenoberfläche zu Lithiumtriniobat ausgegangen werden konnte.

Das RBS-Spektrum in Zufallsrichtung der bei 400 °C mit Gold implantierten Probe weist im Niobsignal eine signifikante Erhöhung der Rückstreuerausbeute an der Oberfläche auf. Daraus kann auf eine gegenüber Lithiumniobat erhöhte Niobkonzentration geschlossen werden, was die Bildung von Lithiumtriniobat belegt. Dies stimmt mit den STEM-Aufnahmen überein (Abb. 6.1), in denen bis zur 700 °C-Ausheilung eine gegenüber dem Substrat dunklere Oberflächenschicht beobachtet wurde. Außerdem entsprechen die Dicken dieser Schichten den in den „Random“-Spektren beobachteten Oberflächenschichten mit hohen Rückstreuerausbeuten. Nach dem 900 °C-Ausheilschritt kommt es zu einem starken Abfall der Rückstreuerausbeute in der bestrahlten Schicht. Dieser Abfall ist wesentlich stärker als bei der bis 900 °C ausgeheilten RT-Probe. Daraus folgt, dass sich das Lithiumtriniobat an der Oberfläche vollständig in Lithiumniobat umgewandelt hat, welches nur sehr wenige Defekte oder Verspannungen aufweist. Man kann also davon ausgehen, dass es durch die Implantation bei 400 °C und das sukzessive Ausheilen bis 900 °C möglich ist, Goldnanopartikel in kristallinem Lithiumniobat zu erzeugen. Die Ursache für die höhere Defektkonzentration der mit Silber implantierten und identisch ausgeheilten Probe liegt wahrscheinlich in der, aufgrund der höheren Fluenz, größeren Schädigung während der Implantation.

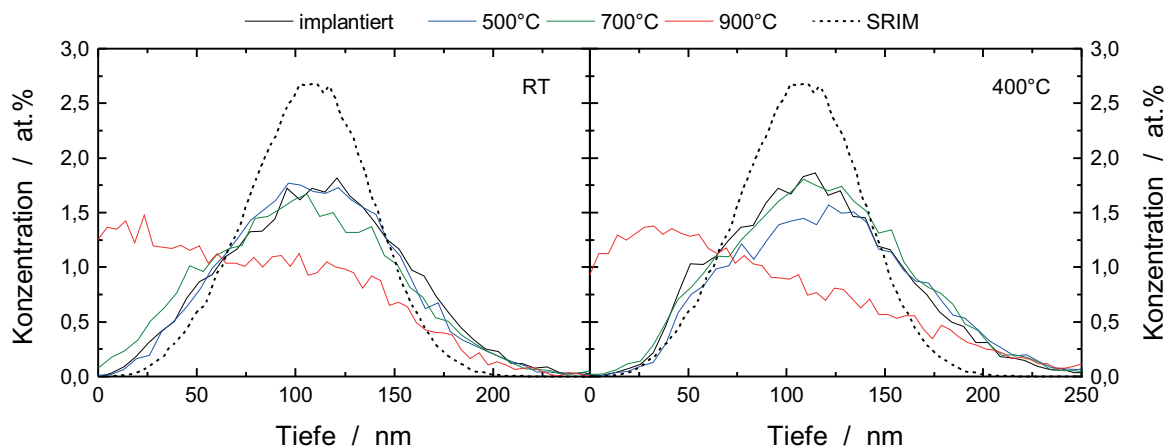


Abbildung 6.5: Aus RBS-Messungen bestimmte Goldkonzentrationsprofile der RT- und HT-Probe als Funktion der Ausheiltemperatur der Kurzzeitausheilung.

Die aus den RBS/C-Messungen errechneten Konzentrationsprofile sind in Abbildung 6.5 für mehrere Ausheilschritte der bei Raumtemperatur und 400 °C implantierten Proben dargestellt. Nach der Implantation ergeben sich für beide Proben vergleichbare Konzentrationsprofile mit einem Maximum von ungefähr 1,8 at.% in einer Tiefe von rund 110 nm. Diese Tiefe stimmt sehr gut mit der ebenfalls eingezeichneten SRIM-Simulation (gestrichelte Linie) überein. Allerdings weist das simulierte Profil eine geringere Halbwertsbreite auf, wodurch sich eine maximale Goldkonzentration von ungefähr 2,7 at.% ergibt. Eine Ursache für diese Abweichung ist, dass die SRIM-Simulation die Diffusion der eingebrachten Atome nicht berücksichtigt. Bis zu einer Ausheiltemperatur von 700 °C bleiben die gemessenen Profile relativ unverändert. Bei Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 900 °C kommt es unabhängig von der Implantationstemperatur zu einer starken Diffusion von Gold in Richtung der Probenoberfläche, wodurch sich Goldnanopartikel auf der Oberfläche bilden (vgl. Abb. 6.3). Die Gesamtmenge von Gold bleibt während der Kurzzeitausheilung jedoch nahezu konstant.

Die Extinktionsspektren der beiden mit Gold implantierten Proben sind in Abbildung 6.6 für alle Schritte der Kurzzeitausheilung und jeweils ordentlich und außerordentlich polarisiertes Licht dargestellt. Außerdem sind die Lagen der Plasmonenresonanzen sowie die Differenzen der SPR-Positionen der beiden Polarisationen in den Abbildungen 6.7.a und b über der Ausheiltemperatur aufgetragen.

Bei der bei Raumtemperatur implantierten Probe ist eine schwache Plasmonenresonanz erst nach der Ausheilung bei 400 °C zu erkennen. Dies liegt daran, dass es erst bei der Ausheilung zur Bildung von Goldnanopartikeln kommt (vgl. Abb. 6.1). Die Intensität dieser Resonanz bleibt bis zur Ausheilung bei 650 °C so gering, dass sie nur als Schulter des Untergrundes zu erkennen ist. Daher musste für die Bestimmung der Resonanzlagen der bis 650 °C ausgeheil-

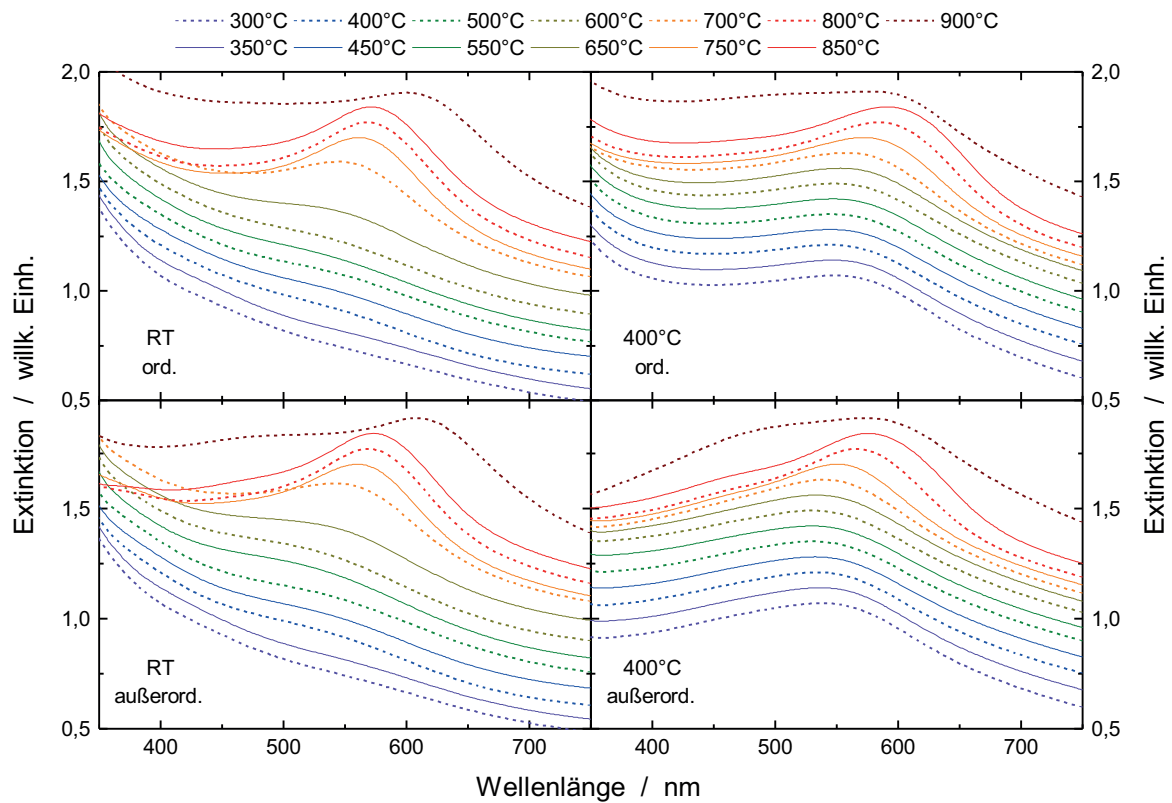


Abbildung 6.6: Extinktionsspektren der bei RT und 400°C mit Gold implantierten Proben nach allen Kurzzeitausheilschritten unter Verwendung von ordentlich sowie außerordentlich polarisiertem Licht.

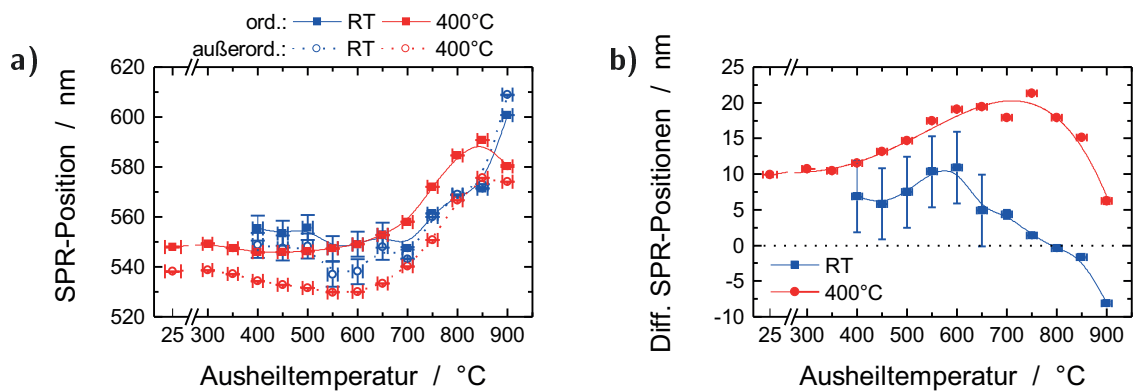


Abbildung 6.7: a) Entwicklung der SPR-Positionen der beiden mit Gold implantierten Proben während der Kurzzeitausheilung. Die SPR-Positionen sind jeweils für ordentlich und außerordentlich polarisiertes Licht angegeben. b) Differenz der SPR-Positionen der beiden Polarisationsrichtungen.

ten Proben der Untergrund abgezogen werden, woraus die relativ großen Unsicherheiten der SPR-Positionen in Abbildung 6.7 resultieren. Trotz dieser Unsicherheit scheint die Plasmonenresonanz bei ordentlicher Polarisation bis zu einer Ausheiltemperatur von 650 °C rotverschoben zu der bei außerordentlicher Polarisation zu sein. Dies ist ein Hinweis auf eine relative Defektkonzentration von unter 60 % (siehe Abb. 3.3.b) und steht im Widerspruch zu der hohen Rückstreuerausbeute der RBS/C-Messungen. Dies deutet auf die Bildung von Lithiumtriniobat hin. Daraus resultiert auch, dass die Positionen der Plasmonenresonanzen mit ungefähr 540 bis 550 nm weit unterhalb der für diese Partikelgrößen zu erwartenden Positionen von ungefähr 590 bis 620 nm liegen (Abb. 6.8.a). Allerdings ergibt die weiter unten geführte Diskussion für den Fall der 400 °C-Implantation, dass die verwendete Berechnung der Plasmonenresonanz von Goldnanopartikeln in Lithiumniobat einen signifikanten systematischen Fehler aufzuweisen scheint. Bei den Ausheilungen bei Temperaturen oberhalb von 650 °C wird zum Einen der Abstand der SPRs bei beiden Polarisationen kleiner und zum Anderen kommt es zu einer Rotverschiebung mit steigender Ausheiltemperatur. Letzteres kann mit dem Wachstum der Goldnanopartikel ab 700 °C (Abb. 6.1) erklärt werden. Der geringe Abstand der SPR-Positionen bei den beiden Polarisationen ist eigentlich ein Hinweis auf eine höhere Schädigung des umgebenden Materials. Dies stimmt allerdings nicht mit den RBS-Messungen überein, welche eine starke Reduktion der Rückstreuerausbeuten zwischen 700 und 900 °C ergeben haben (Abb. 6.4). Daher ist es eher wahrscheinlich, dass der geringere Abstand auf eine Phasenumwandlung von LiNbO_3 in LiNb_3O_8 und die Diffusion von Gold an die Probenoberfläche zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zur bei Raumtemperatur implantierten Probe zeigt die HT-Probe bereits direkt nach der Implantation eine deutliche Plasmonenresonanz (Abb. 6.6). Dies ist auf die Bildung von Goldnanopartikeln aufgrund der höheren Mobilität der bei der Implantation eingebrachten Goldatome zurückzuführen. Die SPR-Positionen liegen mit ungefähr 548 und 538 nm für die ordentliche bzw. außerordentliche Polarisation unterhalb der mittels Mie-Theorie berechneten Werte aus Abbildung 6.8.a. Und auch mit steigender Ausheiltemperatur bleiben die Posi-

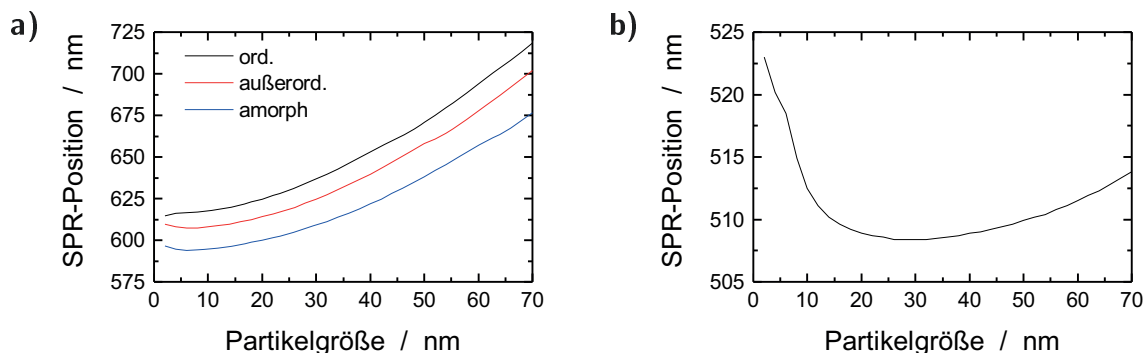


Abbildung 6.8: Simulierte SPR-Positionen von in kristallinem und amorphem Lithiumniobat (a) bzw. in Vakuum (b) eingebetteten Goldnanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Durchmesser.

tionen der Plasmonenresonanzen unterhalb der für die jeweilige Partikelgröße zu erwartenden Werte. Ähnliche Positionen der Plasmonenresonanzen konnten auch von Takahiro et al. [57] und Comins et al. [155] bei vergleichbaren Implantations- und Ausheilparametern beobachtet werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Ursache für die Abweichung von gemessenen und simulierten SPR-Positionen aus nicht in der Simulation berücksichtigten Effekten resultiert. Laut Comins et al. [155] kommt es bei der Implantation von Gold in Lithiumniobat und der anschließenden Ausheilung zum Einbau von Gold in das LiNbO_3 -Gitter, wodurch dessen Brechzahl verringert wird. Sie konnten zeigen, dass die von ihnen gemessenen Plasmonenresonanzen gut mit denen der Mie-Theorie übereinstimmen, wenn die Brechzahl des Lithiumniobats als Parameter zum Anfitzen der Spektren verwendet wird. Da allerdings nicht bekannt ist, wie viel Gold bei der jeweiligen Ausheilung in das Gitter eingebaut wird und in welcher Weise dies die Brechzahl beeinflusst, wurde dieser Effekt nicht bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Berechnung berücksichtigt. Daher lassen sich die Ergebnisse der Simulationen für Goldnanopartikel nur qualitativ mit den Experimenten vergleichen.

Bei der Ausheilung der HT-Probe bis 550°C kommt es unter Verwendung von außerordentlich polarisiertem Licht zu einer Blauverschiebung der SPR. Dies bestätigt den oben beschriebenen Effekt des Einbaus von Gold in das Kristallgitter, da eine Blauverschiebung der Plasmonenresonanzen sonst nur bei einer Verringerung der Partikeldurchmesser zu beobachten wäre. Dies kann allerdings durch die STEM-Aufnahmen ausgeschlossen werden (siehe Abb. 6.1). Ab einer Ausheiltemperatur von 600°C kommt es zu einer Rotverschiebung der Resonanzen, was mit dem in Abbildung 6.1 zu beobachtenden Partikelwachstum erklärt werden kann. Allerdings zeigen die Positionen der Plasmonenresonanzen nach der Ausheilung bei 900°C eine Blauverschiebung, obwohl von einem weiteren Wachstum der Goldpartikel ausgegangen werden kann. Eine Erklärung dafür ist die Diffusion von Gold an die Probenoberfläche (siehe Abb. 6.5), wodurch einige Goldpartikel sowohl von Lithiumniobat als auch von Luft umgeben sind. Diese inhomogene Umgebung kann im Rahmen der Mie-Theorie nicht berücksichtigt werden. Allerdings können die Plasmonenresonanzen freier Nanopartikel berechnet werden, woraus die in Abbildung 6.8.b gezeigte Abhängigkeit der SPR-Position von der Partikelgröße bestimmt wurde. Die so berechneten SPR-Positionen liegen bei deutlich geringeren Wellenlängen als die der in LiNbO_3 eingebetteten Nanopartikeln. Es kann davon ausgegangen werden, dass die SPR-Positionen von Goldnanopartikeln auf der Lithiumniobatoberfläche zwischen denen von in LiNbO_3 bzw. Luft eingebetteten Partikeln liegen, woraus die in Abbildung 6.7.a gezeigte Blauverschiebung bei 900°C resultiert. Die Differenz der Lage der Plasmonenresonanz in Abbildung 6.7.b steigt mit zunehmender Ausheiltemperatur, was an der Ausheilung vom LiNbO_3 und dem Partikelwachstum liegt. Die Verringerung des Abstandes ab einer Ausheiltemperatur von ungefähr 800°C steht im Widerspruch zu der laut den RBS/C-Messungen hohen Kristallinität des Lithiumniobats und kann ebenfalls mit der Bildung von Goldnanopartikeln auf der Probenoberfläche erklärt werden.

6.2 Ausheilung bei 1000 °C

Da es laut McCoy et al. [80] oberhalb von 900 ° zu einer Rückumwandlung von Lithiumtriniobat in Lithiumniobat kommen soll, wurden die bei Raumtemperatur und 400 °C mit Gold implantierten Proben für 30 bis 300 Sekunden bei 1000 °C ausgeheilt. Dies erfolgte in einer RTA-Anlage unter Argon-Atmosphäre (siehe Abschnitt 4.2).

Die STEM-Aufnahmen der beiden Proben nach der 30-sekündigen Ausheilung bei 1000 °C sind in Abbildung 6.9 abgebildet. Bei der RT-Probe ist deutlich ein Bereich aus LiNb_3O_8 an der Probenoberfläche zu erkennen. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von McCoy et al. [80] und könnte im Zusammenhang mit der Amorphisierung der Probenoberfläche bei der Ionenimplantation stehen. Außerdem befinden sich alle Goldnanopartikel entweder im LiNb_3O_8 , an der Grenzfläche zwischen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 oder auf der Probenoberfläche. Dies stimmt mit der im letzten Abschnitt beobachteten erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Lithiumtriniobat und insbesondere an den Phasengrenzen zwischen Lithiumniobat und -triniobat überein. Die Partikelgrößen liegen zwischen ungefähr 7 und 30 nm und es sind, wie bei der Kurzzeitausheilung der RT-Probe aus dem letzten Abschnitt, Hohlräume zu beobachten.

Bei der HT-Probe sind im Gegensatz zur RT-Probe nach der 30-sekündigen Ausheilung keine LiNb_3O_8 -Bereiche in der STEM-Aufnahme zu erkennen. Außerdem befinden sich die meisten Goldnanopartikel im Bereich des Maximums des Implantationsprofils und nur einige größere Nanopartikel haben sich durch Diffusion auf oder in der Nähe der Oberfläche gebildet. Die Größen der in der Tiefe liegenden, kleineren Nanopartikel betragen ungefähr 2 bis 12 nm, während die größeren Nanopartikel in der Nähe der Oberfläche zwischen 16 und 50 nm groß sind. Der Vergleich mit der RT-Probe zeigt deutlich, dass die Bildung von Lithiumtriniobat

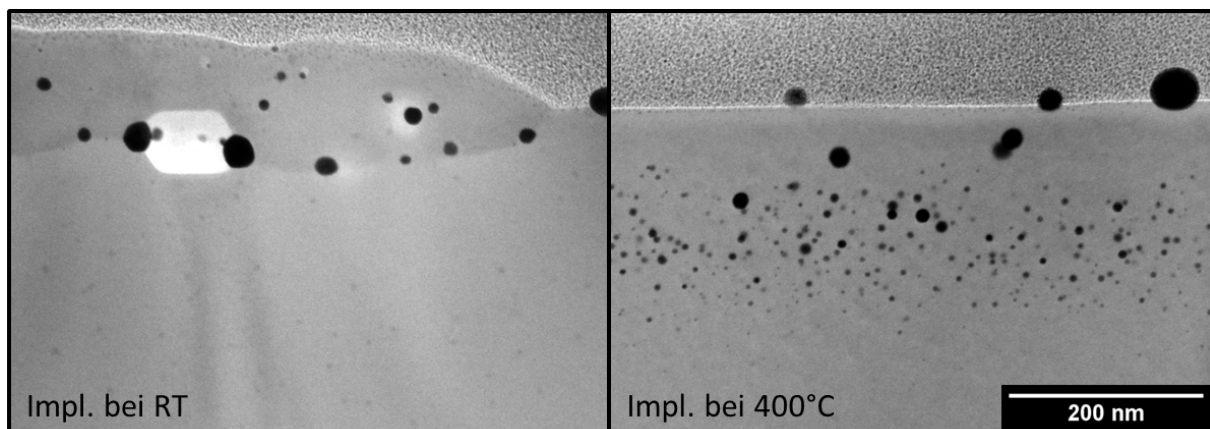


Abbildung 6.9: STEM-Aufnahmen von bei Raumtemperatur und 400 °C mit Gold implantierten Proben nach einer 30-sekündigen Ausheilung bei 1000 °C.

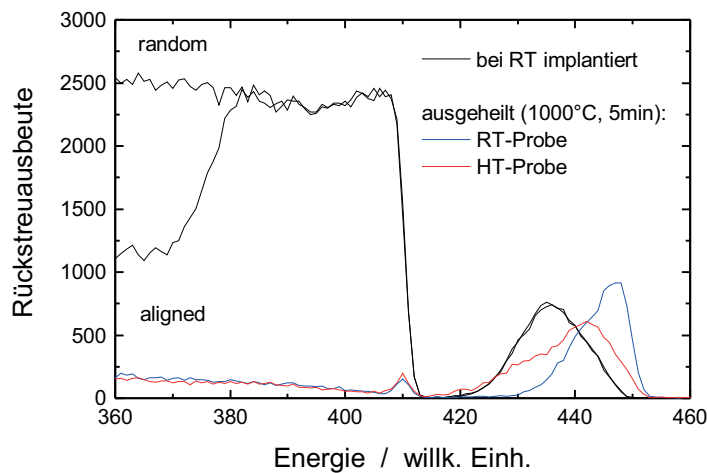


Abbildung 6.10: RBS/C-Spektren der bei Raumtemperatur mit Gold implantierten Probe und der für 5 Minuten bei 1000 °C ausgeheilten RT- und HT-Proben.

stark von der anfänglichen Schädigung des Lithiumniobats abhängt und dass die Diffusion von Gold in relativ ungeschädigtem Lithiumniobat langsamer als in amorphem Lithiumniobat bzw. in Lithiumtriniobat ist.

Die RBS/C-Messungen der beiden Proben nach einer Ausheildauer von 5 Minuten sind in Abbildung 6.10 zusammen mit einer unausgeheilten Probe dargestellt. Sowohl bei der RT- als auch bei der HT-Probe erfolgt eine vollständige Rekristallisation des Lithiumniobats. Folglich kommt es zu einer Rückumwandlung des in der STEM-Aufnahme der 30-sekündigen Ausheilung der RT-Probe (Abb. 6.9) beobachteten Lithiumtriniobats. Ein Einfluss der Implantationstemperatur ist bei der Goldverteilung zu erkennen. Bei der HT-Probe kommt es zu einer relativ geringen Diffusion von Gold in Richtung der Probenoberfläche, wohingegen es bei der RT-Probe zu einer starken Golddiffusion an die Oberfläche kommt. Dies kann mit der erhöhten Diffusionskonstante von Gold in dem bei der RT-Probe zwischenzeitlich gebildetem Lithiumtriniobat erklärt werden.

Die Extinktionsspektren der beiden Proben in Abbildung 6.11 zeigen, dass sich nach dem ersten Ausheilschritt bei beiden Proben eine Plasmonenresonanz bei ungefähr 600 nm befindet, welche den eingebetteten Goldnanopartikeln zugeordnet werden kann. Bei den folgenden Ausheilschritten bildet sich ein zusätzliches, breites Extinktionsmaximum bei ungefähr 500 nm. Die Intensität dieses Maximums nimmt mit steigender Ausheildauer zu und dominiert das Extinktionsspektrum nach einer Ausheildauer von 300 s. Analog zu der isochronen Kurzzeitausheilung aus dem vorigen Abschnitt kann dieses Maximum mit der Existenz von Nanopartikeln auf der Probenoberfläche erklärt werden (siehe Abb. 6.8.b). Mit steigender Ausheildauer diffundiert mehr Gold an die Oberfläche, wodurch die Intensität dieser Resonanz zunimmt.

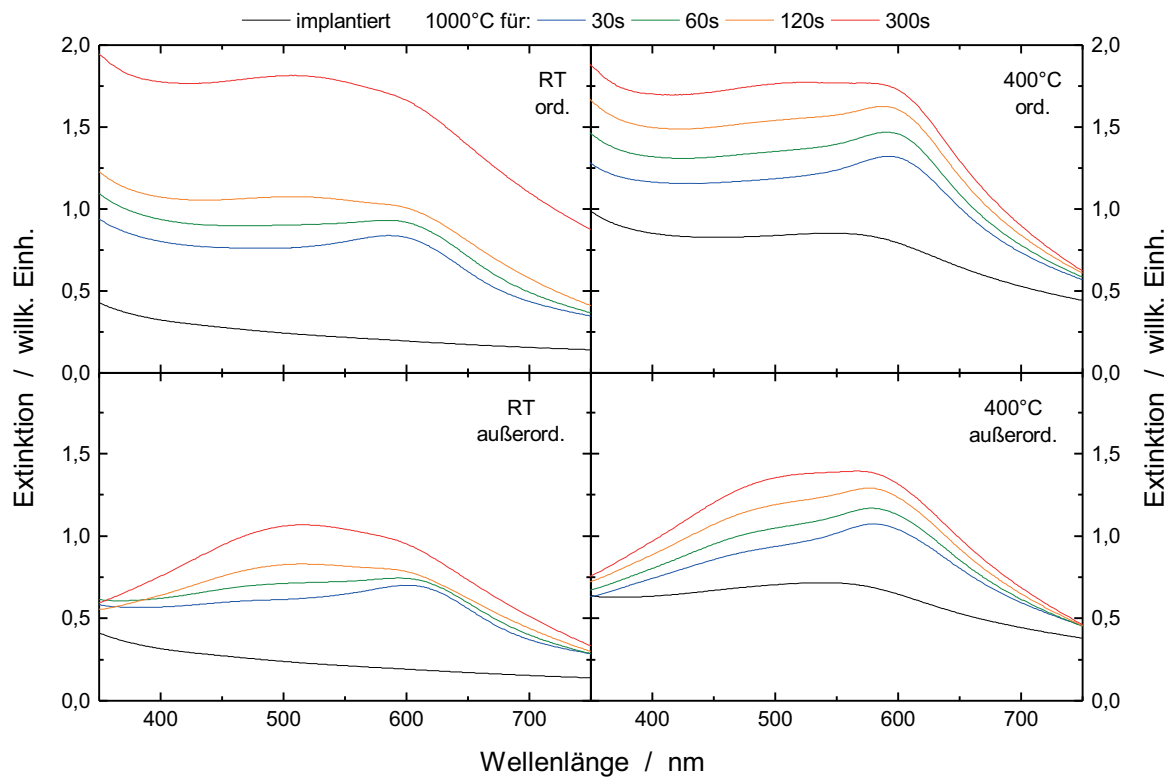


Abbildung 6.11: Extinktionsspektren der RT- und HT-Probe nach verschiedenen Ausheilzeiten bei 1000 °C und ordentlich sowie außerordentlich polarisiertem Licht.

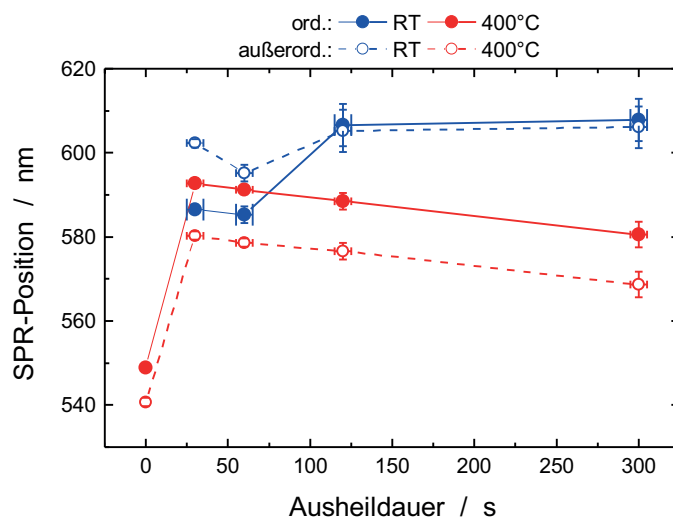


Abbildung 6.12: Entwicklung der SPR-Positionen der bei Raumtemperatur und 400 °C mit Gold implantierten Proben während der Ausheilung bei 1000 °C. Die SPR-Positionen sind jeweils für ordentlich und außerordentlich polarisiertes Licht angegeben.

In Abbildung 6.12 sind die SPR-Positionen der RT- und HT-Probe über der Ausheildauer aufgetragen. Da die Intensität der Resonanzen der Partikel auf der Probenoberfläche mit der Ausheildauer zunimmt, weisen die SPR-Positionen bei höheren Ausheilzeiten größere Ungenauigkeiten auf. Insgesamt ist der Verlauf der SPR-Positionen denen der im letzten Abschnitt (Abb. 6.7.a) gezeigten sehr ähnlich: Bei der HT-Probe sind die Abstände zwischen den Resonanzen relativ konstant und deuten auf kristallines Lithiumniobat hin, während die der RT-Probe kleiner werden und damit eine Amorphisierung andeuten, welche allerdings bei steigender Ausheildauer nicht zu erwarten ist. Analog zur Kurzzeitausheilung aus dem vorigen Abschnitt lässt sich dieses Verhalten durch die bereits in der STEM-Aufnahme in Abbildung 6.9 beobachtete Bildung von Lithiumtriniobat erklären. Die SPR-Positionen der für 30 Sekunden bei 1000 °C ausgeheilten HT-Probe liegen mit ungefähr 580 und 593 nm bei höheren Wellenlängen als bei der isochronen Kurzzeitausheilung. Aber auch hier stimmen die simulierten Werte nicht mit den gemessenen überein, da die Simulationen für 2 bis 50 nm große Partikel SPR-Positionen von 610 bis 658 nm (außerord.) und 615 bis 671 nm (ord.) ergeben (vgl. Abb. 6.8.a). Damit scheint es auch bei der Ausheilung bei 1000 °C zu dem von Comins et al. [155] postulierten Einbau von Gold in das Lithiumniobatgitter zu kommen, wodurch die Brechungsindizes der Matrix herabgesetzt werden.

6.3 Zusammenfassende Diskussion

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es für die Ausheilung der mit Gold implantierten Proben entscheidend ist, bei welcher Temperatur die Implantation durchgeführt wurde:

Bei der Raumtemperaturimplantation kommt es zu einer starken Amorphisierung der Probenoberfläche (siehe Abb. 4.1.b). Aufgrund dessen führen die anschließenden Ausheilverfahren zur Bildung von Lithiumtriniobat. Nur bei der längeren Ausheilung bei 1000 °C kommt es zur Rückumwandlung des Lithiumtriniobats in Lithiumniobat. Da sich allerdings bei beiden Ausheilverfahren zumindest zwischenzeitlich sehr viel Lithiumtriniobat bildet, kommt es zu einer starken Diffusion von Gold in Richtung der Probenoberfläche. Aufgrund der daraus resultierenden Bildung von Nanopartikeln auf der Probenoberfläche und der Existenz von Lithiumtriniobat, konnten die beobachteten Plasmonenresonanzen nicht mit einer aus Lithiumniobat bestehenden Umgebung der Partikel erklärt werden.

Die bei 400 °C implantierte Probe weist hingegen nach der Implantation eine wesentlich geringere Schädigung auf. Dafür bildet sich während der Implantation eine dünne Lithiumtriniobatschicht an der Oberfläche, welche sich allerdings bei höheren Ausheiltemperaturen in Lithiumniobat umwandelt. Außerdem rekristallisiert die Matrix bei hohen Temperaturen fast vollständig und weist folglich nur sehr wenige Defekte auf. Die Verschiebungen der Plasmo-

nenresonanzen (ord. und außerord. Polarisation) bei der isochronen Kurzzeit- und 1000 °C-Ausheilung sowie die jeweiligen Abstände der Resonanzen zueinander stimmen qualitativ gut mit den simulierten Werten für eine Matrix aus Lithiumniobat überein. Da allerdings der Einbau von Gold in das Kristallgitter und die damit verbundenen Änderung der Brechungsindizes von LiNbO_3 [155] nicht in den Simulationen berücksichtigt wird, ergeben sich Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten SPR-Positionen.

Bei beiden Ausheilverfahren können die Plasmonenresonanzen freier Goldpartikel beobachtet werden. Dies liegt an der Bildung von Goldnanopartikeln an der Probenoberfläche, welche aufgrund der geänderten Umgebung eine Plasmonenresonanz bei geringeren Wellenlängen aufweisen. Die Diffusion von Gold an die Probenoberfläche könnte durch die Erhöhung der Implantationsenergie reduziert werden, da damit der mittlere Abstand der Goldatome zur Oberfläche erhöht wird. Um dabei identische maximale Goldkonzentrationen zu erreichen, würden allerdings höhere Fluenzen nötig werden.

Kapitel 7

Elongation von Nanopartikeln durch Hochenergiebestrahlungen

Eine Möglichkeit zur Modifikation der optischen Eigenschaften von eingebetteten Nanopartikeln ist deren Elongation durch eine Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen. Durch die selbstorganisierte Ausrichtung der elongierten Nanopartikel entlang der Richtung der Ionenbestrahlung (siehe Abschnitt 2.7) wird die Oberflächenschicht, in der sich die Nanopartikel befinden, optisch anisotrop. Dadurch kann die Lage der Plasmonenresonanzen durch die Polarisation und Richtung des verwendeten Lichts beeinflusst werden (siehe Abschnitt 2.8).

Für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Synthese von elongierten Silbernanopartikeln wurden in einem ersten Schritt Lithiumniobatproben bei 400 °C mit 380 keV Silberionen bis zu einer Fluenz von 10^{17} cm^{-2} implantiert. Die Eigenschaften der so erzeugten Proben wurden in Abschnitt 5.1 diskutiert. In einem zweiten Schritt erfolgte eine hochenergetische Bestrahlung der Proben mit Krypton- bzw. Goldionen. Dies wurde bei Ionenenergien von 18 bis 185 MeV durchgeführt, woraus sich die mit SRIM [127] bestimmten elektronischen Energieverluste an der Probenoberfläche zu 8,1 bis 27,5 keV/nm ergeben. Da sich die Silbernanopartikel in einer nur ungefähr 200 nm dicken Oberflächenschicht befinden, kann von einem vergleichbaren Energieverlust in ihrer Tiefe ausgegangen werden (siehe Abb. 4.3). Die Bestrahlung mit Kryptonionen wurde an den iThemba LABS in Südafrika durchgeführt und die mit Goldionen an der Australian National University in Canberra.

7.1 Strukturelle Veränderung der Nanopartikel

In Abbildung 7.1 sind die STEM-Aufnahmen der bei 400 °C mit Silber implantierten Lithiumniobatproben nach den Bestrahlungen mit Krypton- bzw. Goldionen dargestellt. Die Richtung der eingeschossenen Ionen betrug 45° zur Oberflächennormalen und ist in der Abbildung ebenfalls dargestellt. Außerdem sind neben den STEM-Aufnahmen die jeweils verwendeten

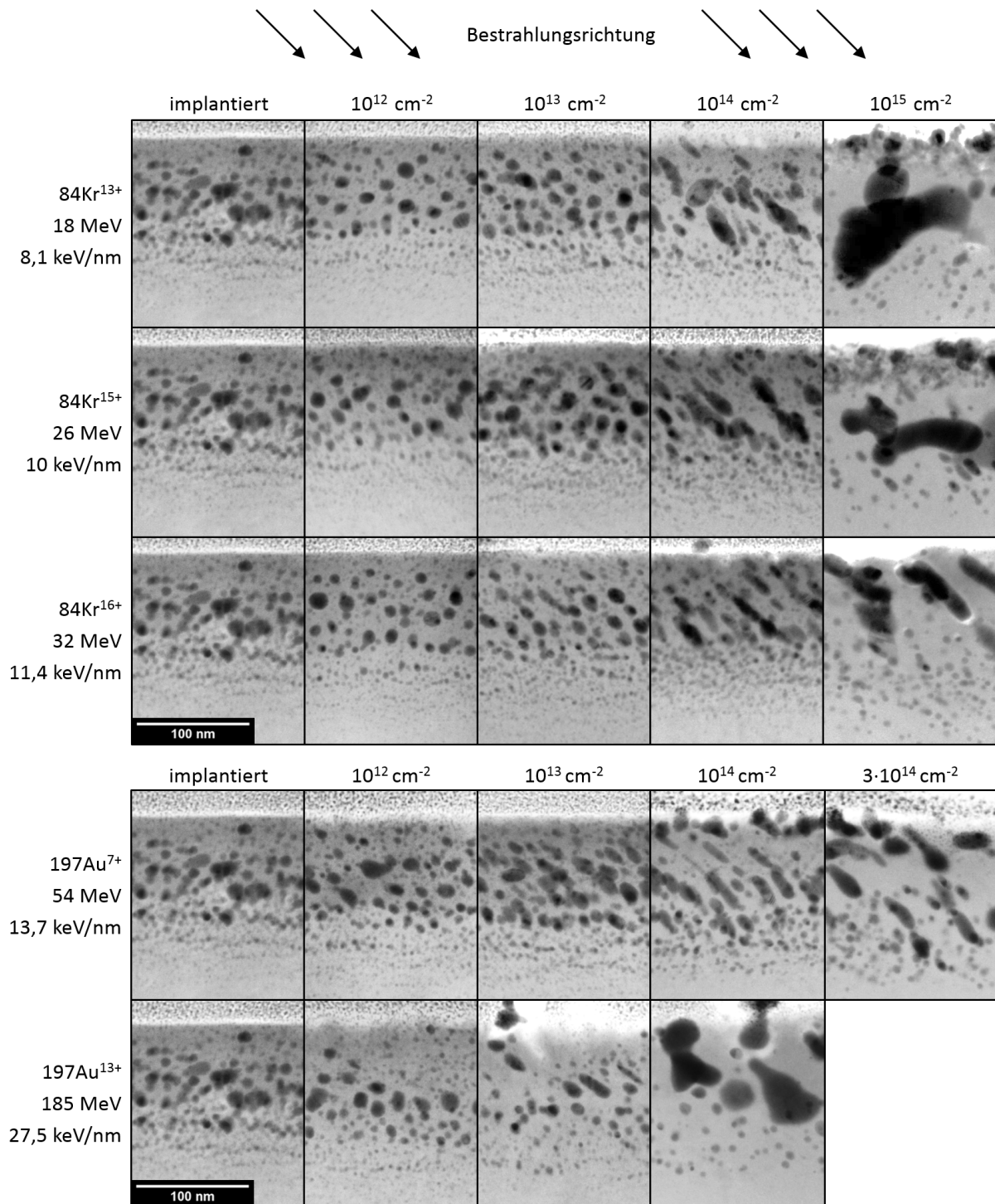


Abbildung 7.1: STEM-Aufnahmen der Krypton- (oben) und Goldbestrahlungen (unten). Die verwendeten Energien und Fluenzen sind neben den jeweiligen Aufnahmen angegeben. Die bestrahlten Proben wurden vorher jeweils bei 400 °C mit 380 keV Silber bis zu einer Fluenz von 10^{17} cm^{-2} implantiert.

Energien und Fluenzen, sowie die daraus resultierenden elektronischen Energieverluste angegeben. Es kommt bei allen Ionenenergien ab einer bestimmten Fluenz zur Elongation der Nanopartikel. Bis zur 26 MeV-Kr-Bestrahlung erfolgt dies ab einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} und bei den Bestrahlungen mit höheren Energien können bereits ab Fluenzen von 10^{13} cm^{-2} elongierte Partikel beobachtet werden. Folglich beginnt die Elongation der Nanopartikel bei höheren elektronischen Energieverlusten schon bei geringeren Fluenzen. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits bei der Hochenergiebestrahlung von in Quarzglas eingebetteten Goldnanopartikeln beobachtet werden [156]. Es ergaben sich mit steigenden elektronischen Energieverlusten geringere für die Elongation der Partikel nötige Fluenzen, wobei diese mit Werten zwischen ungefähr $3 \cdot 10^{13}$ und $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ vergleichbar zu den hier beobachteten Fluenzen sind. Die Ursache für die mit steigendem Energieverlust sinkende kritische Fluenz ist noch nicht abschließend geklärt [157], wobei allerdings davon ausgegangen werden kann, dass die größeren Trackradien (siehe Abb. 4.4) einen signifikanten Einfluss haben.

Bei allen Bestrahlungen wurden hauptsächlich die größeren Partikel im Zentrum des Implantationsprofils elongiert (Abb. 7.1). Die kleineren Partikel in der Nähe der Probenoberfläche und am Ende der Ionenreichweite bleiben bei den mittleren Fluenzen nahezu unverändert. Letzteres konnte beispielsweise auch bei der Hochenergiebestrahlung von in Quarzglas eingebetteten Platinanopartikeln beobachtet werden [64]. Nanopartikel mit Durchmessern unterhalb von 6,5 nm blieben bei der Bestrahlung mit 185 MeV Goldionen nahezu unverändert. Außerdem ergab sich eine Sättigung der Elongation größerer Platinpartikel, sobald ihre kurzen Achsen einen Durchmesser von ebenfalls 6,5 nm erreichten [64]. Die Ursache für diese übereinstimmenden Durchmesser ist die Instabilität von kleinen Nanopartikeln bei der Hochenergiebestrahlung. Rizza et al. [101] konnten zeigen, dass für elongierte Nanopartikel eine kritische kurze Achse existiert, unter der die erzeugten Nanostäbe segmentieren und beginnen sich aufzulösen. Die Ursache für die Instabilität kleinerer Nanopartikel bei der Hochenergiebestrahlung kann mittels des Thermal-Spike-Modells [106, 107] erklärt werden [104]: Aufgrund des geringen Volumens der Partikel schmelzen diese nicht nur auf, sondern überschreiten ihren Siedepunkt. Dadurch werden die Partikel instabil und können in kleinere Nanopartikel zerfallen, wobei die aus dem Abkühlen resultierenden Formen wieder sphärisch sind. Im Allgemeinen bleibt allerdings ein Teil der Atome in der Matrix gelöst, wodurch es in Folge zu einer Ostwaldreifung kommen kann [101]. Alternativ kann das in der Matrix gelöste Material auch an die Probenoberfläche diffundieren. Das ist die Ursache dafür, dass sich bei vielen der in Abbildung 7.1 gezeigten Bestrahlungen die kleineren Silbernanopartikel in der Nähe der Oberfläche auflösen, die Silberatome an die Probenoberfläche diffundieren und dort neue Partikel bilden. Dies ist besonders deutlich bei der 54 MeV-Goldbestrahlung bis zu einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} zu beobachten.

Das starke Partikelwachstum bei Fluenzen ab 10^{14} cm^{-2} (Abb. 7.1) erfolgt durch das Verschmelzen von mehreren Partikeln innerhalb einer Ionenspur. Die resultierenden Partikel sind nicht immer exakt entlang der Einschussrichtung orientiert, da die ursprünglichen Partikel teilweise versetzt zur Ionenspur liegen. Bei Fluenzen über ungefähr 10^{15} cm^{-2} werden viele besonders große und unregelmäßig geformte Partikel erzeugt. Diese entstehen ebenfalls durch die Koaleszenz einzelner Partikel, deren Abstände geringer als der Trackdurchmesser (Abb. 4.4) sein muss. Die unregelmäßige Form dieser Partikel ist eine Konsequenz aus dem Zusammenschmelzen. Aufgrund des dadurch erhöhten Volumens reicht die durch die anschließende Ionenbestrahlung eingebrachte Energie nicht für ein vollständiges Aufschmelzen des Partikels aus, wodurch dieser nur leicht deformiert wird. Dieses Verhalten wurde auch von Rizza et al. [104] bei größeren Partikeln beobachtet (siehe Abschnitt 2.7).

Für die Simulation der Plasmonenresonanzen im nächsten Abschnitt ist eigentlich eine exakte Bestimmung der Verteilung der Partikelgrößen und -aspektverhältnisse nötig. Damit ließe sich das resultierende Spektrum als Überlagerung der einzelnen Plasmonenresonanzen bestimmen (siehe Abb. 3.4). Aufgrund der Komplexität der Verteilungen und der vielen unregelmäßig geformten Partikel wurden stattdessen nur die kurzen und langen Achsen der jeweils 6 am stärksten elongierten Partikel bestimmt. Die Mittelwerte der Längen dieser Achsen sind in Tabelle 7.1 für einige Proben aufgeführt. Es ergibt sich, dass die kurzen Achsen unabhängig von dem elektronischen Energieverlust und der Fluenz relativ konstant sind, während die langen Achsen bei einer Fluenz von 10^{13} cm^{-2} mit dem Energieverlust signifikant zunehmen und bei einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} erst abnehmen und ab 10 keV/nm konstant bleiben. Die Zunahme der langen Achsen bei den Bestrahlungen mit Ionenfluenzen von 10^{13} cm^{-2} stimmt mit der bereits beobachteten Abhängigkeit der Stärke der Elongation vom elektronischen Energieverlust überein [156].

Tabelle 7.1: Über die jeweils 6 am stärksten elongierten Nanopartikel gemittelte Längen der kurzen (D_k) und langen (D_l) Achsen einiger der mit Krypton- bzw. Goldionen bestrahlten Proben.

Ion	elektr. Energieverlust [keV/nm]	10^{13} cm^{-2}		10^{14} cm^{-2}	
		D_k [nm]	D_l [nm]	D_k [nm]	D_l [nm]
18 MeV Kr	8,1	10 ± 1	14 ± 1	12 ± 1	40 ± 15
26 MeV Kr	10,0			11 ± 1	27 ± 5
33 MeV Kr	11,4	9 ± 1	15 ± 1	11 ± 2	27 ± 6
54 MeV Au	13,7	10 ± 2	20 ± 3	10 ± 2	25 ± 5
185 MeV Au	27,5	9 ± 2	22 ± 6		

7.2 Entwicklung der Plasmonenresonanz

Die optischen Eigenschaften der bestrahlten Proben hängen von einer Vielzahl an Parametern ab. Neben der Größenverteilung der Nanopartikel hat auch der Grad der Elongation starken Einfluss auf die Lage der Plasmonenresonanz (siehe Abb. 3.9.a). Zusätzlich bewirkt die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen eine Schädigung der Probenoberfläche. Diese besitzt nach der ersten Bestrahlung mit Silberionen bei 400 °C eine hohe Kristallqualität (vgl. Abschnitt 5.1). Je nach elektronischem Energieverlust der Ionen kommt es bei Fluenzen zwischen $5 \cdot 10^{12}$ und $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (siehe Abb. 4.4.b in Abschnitt 4.4) zu einer vollständigen Amorphisierung der mit Silber implantierten Schicht. Da amorphes Lithiumniobat optisch isotrop ist, sind eventuelle Polarisationsabhängigkeiten ab diesen Fluenzen auf die Anisotropie der modifizierten Nanopartikel zurückzuführen.

In den Abbildungen 7.2 und 7.3 sind die UV/Vis-Spektren der mit Krypton- bzw. Goldionen bestrahlten Proben dargestellt. Die Energien der jeweiligen Ionen sowie die einzelnen Fluenzen sind in den Spektren angegeben. Die Bezeichnung 'kurze Achse' bezeichnet eine Polarisation, bei der diese nur eine Komponente entlang einer kurzen Achse der Partikel aufweist (siehe

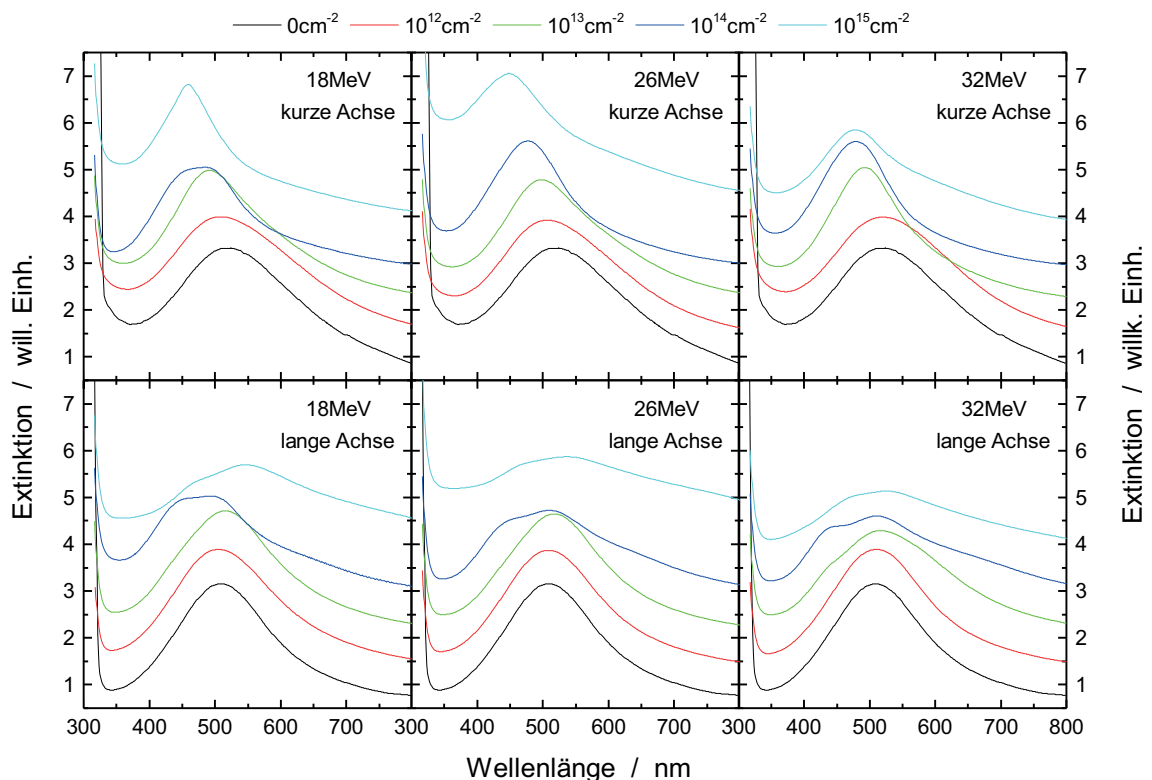


Abbildung 7.2: UV/Vis-Spektren der mit Kryptonionen der jeweils angegebenen Fluenzen bestrahlten Proben. Die Polarisation entlang der 'kurzen Achse' entspricht der 90 °-Polarisation und die der 'langen Achse' der 0 °-Polarisation aus Abbildung 3.8.

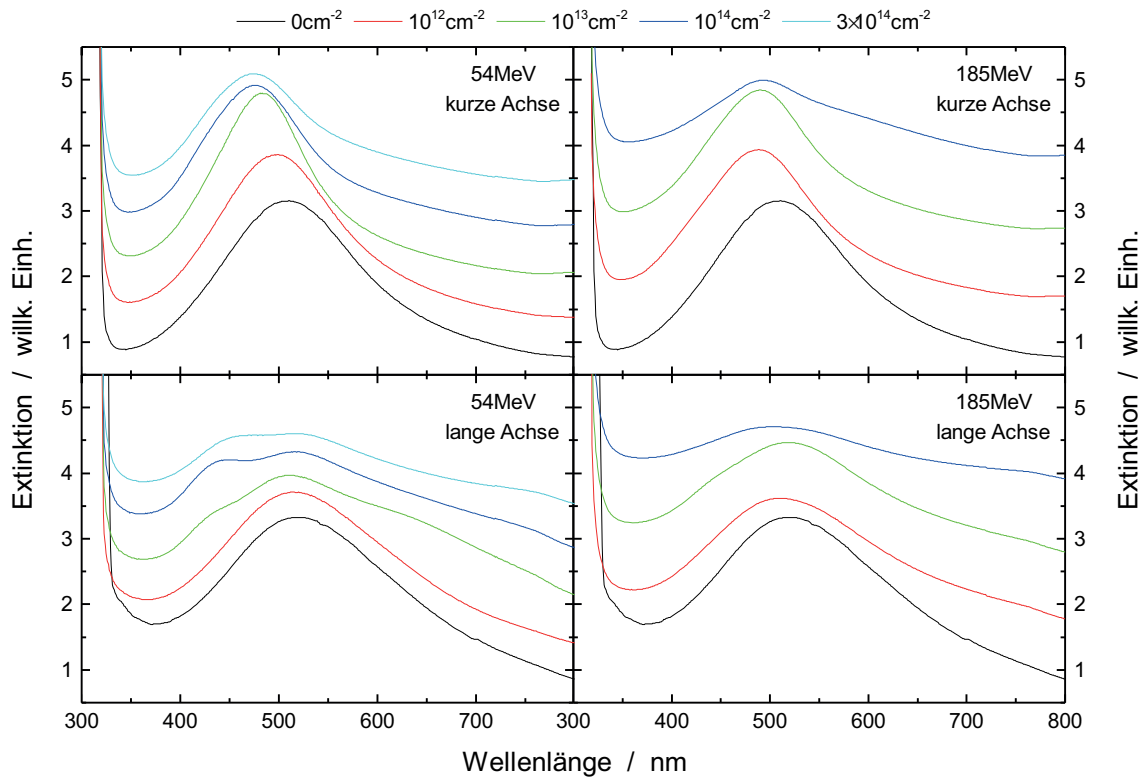


Abbildung 7.3: Extinktionsspektren der mit 54 und 185 MeV Goldionen bestrahlten Proben in Abhängigkeit der verwendeten Fluenzen.

90°-Polarisation in Abb. 3.8). Analog bedeutet die Bezeichnung 'lange Achse', dass die Polarisation auch eine Komponente entlang der langen Achse der Nanopartikel besitzt (siehe 0°-Polarisation in Abb. 3.8). Bei den meisten Bestrahlungen können bei gleichen Polarisationen starke Ähnlichkeiten erkannt werden: Bei einer Polarisation entlang der kurzen Achse bleibt es bei einer Resonanz, welche mit steigender Fluenz blauverschoben wird. Demgegenüber ergibt die Messung mit entlang der langen Achse polarisiertem Licht, dass die Lage der ursprünglichen Resonanz bei ungefähr 510 nm nahezu unverändert bleibt, sich allerdings bei höheren Fluenzen eine zusätzliche Plasmonenresonanz bei ungefähr 450 nm bildet. Das Verhalten bei beiden Polarisationen stimmt qualitativ sehr gut mit den Ergebnissen der Simulation der SPR elongierter Partikel überein: In Abbildung 3.9.c konnte bei einer Polarisation entlang der kurzen Achse (90°) gezeigt werden, dass sich nur eine, gegenüber sphärischen Partikeln blauverschobene, Plasmonenresonanz ausbildet. Bei der Polarisation entlang der langen Achse (0°) bilden sich zwei Resonanzen aus, wobei eine blau- und eine rotverschoben zu der von sphärischen Partikeln ist. Die blauverschobene Resonanz ist die in den gemessenen Spektren auftretende zusätzliche Resonanz bei ungefähr 450 nm.

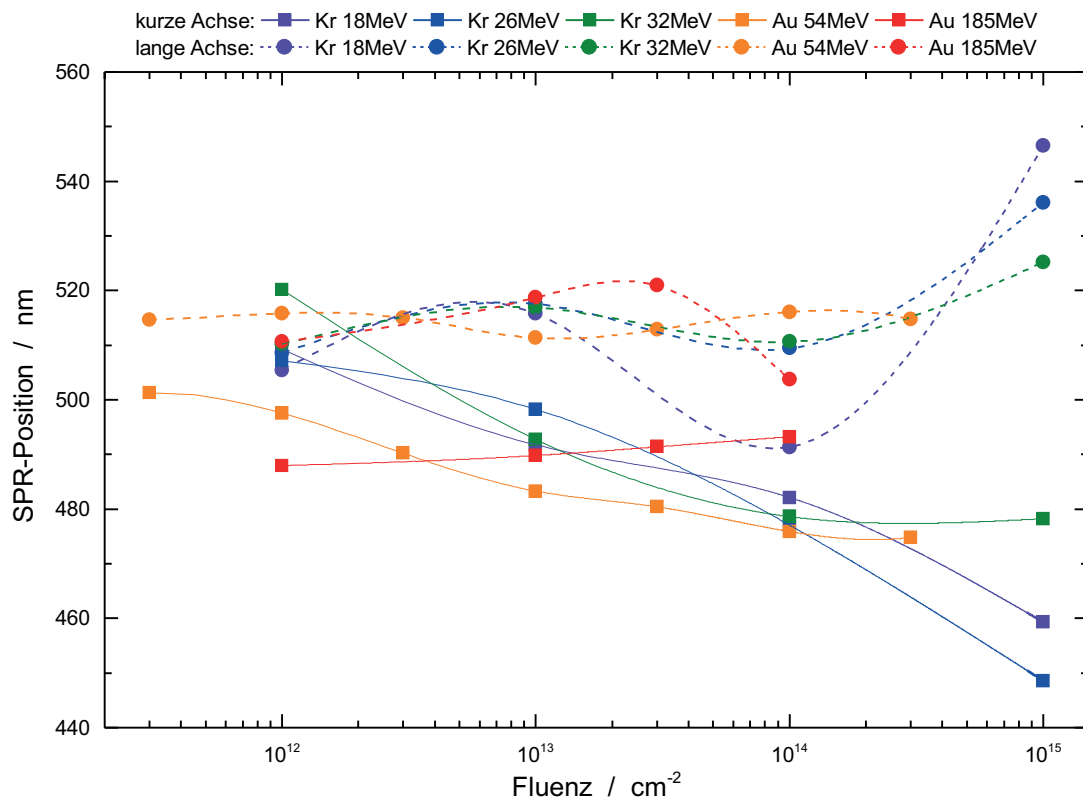


Abbildung 7.4: SPR-Positionen der mit Krypton- und Goldionen bestrahlten Proben in Abhängigkeit von der Fluenz. Die Polarisation des verwendeten Lichts war entlang der kurzen bzw. langen Achse der Partikel ausgerichtet.

In Abbildung 7.4 sind die SPR-Positionen der verschiedenen Bestrahlungen über der Fluenz für beide Polarisationen aufgetragen. Bei der Polarisation entlang der langen Achse wurden nur die Maxima der Plasmonenresonanzen berücksichtigt, da die Bestimmung der Position der dazu blauverschobenen Schulter nur mit einer großen Ungenauigkeit möglich ist. Die Ungenauigkeiten der dargestellten SPR-Positionen wurden zur besseren Übersicht der Abbildung nicht angegeben - sie betragen ungefähr 2 nm für die Wellenlänge und 20 % für die Fluenz. Bei den meisten Bestrahlungen ergibt sich ein sehr ähnlicher Trend: Die SPR-Position bei einer Polarisation entlang der kurzen Achsen verschiebt sich bei steigender Fluenz in Richtung niedrigerer Wellenlängen, während die SPR-Positionen bei einer Polarisation entlang der langen Achsen bis zu einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} näherungsweise konstant bleiben und darüber hinaus rotverschoben sind. Einen 'Ausreißer' scheint die Bestrahlung mit 18 MeV Kryptonionen bei einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} darzustellen. Da auch die beiden dazugehörigen Spektren in Abbildung 7.2 nicht dem allgemeinen Trend entsprechen, kann von einem systematischen Fehler bei der Bestrahlung ausgegangen werden. Außerdem stimmt der Trend der mit 185 MeV Gold implantierten Probe nicht mit den anderen überein. Dies könnte daran liegen, dass aufgrund des signifikant höheren elektronischen Energieverlustes relativ wenige Partikel elongiert werden (siehe Abb. 7.1).

Die Blauverschiebung der SPR-Positionen bei der Polarisation entlang der kurzen Achsen der Nanopartikel (Abb. 7.4) entspricht ungefähr der aus den theoretischen Rechnungen resultierenden Blauverschiebung (rote Linie in Abb. 3.9.b). Im Gegensatz dazu weisen die Plasmonenresonanzen bei der Polarisation entlang der langen Achsen eine wesentlich geringere Rotverschiebung als bei den Rechnungen auf (schwarze Linie in Abb. 3.9.b). Dies liegt daran, dass die gemessenen Spektren von den Plasmonenresonanzen sphärischer Partikel dominiert werden und es daher nur zu einer geringen Rotverschiebung kommt. Außerdem bewirken die verschiedenen Aspektverhältnisse der elongierten Partikel viele zusätzliche Plasmonenresonanzen bei verschiedenen Wellenlängen, so dass in den Abbildungen 7.2 und 7.3 keine einzelnen, zusätzlichen Resonanzen bei größeren Wellenlängen beobachtet werden können.

Für die näherungsweise Bestimmung der zu erwartenden Positionen der langwelligen Resonanzen wurden mit dem Simulationsprogramm COMSOL [124] (siehe Abschnitt 3.2) die Extinktionsspektren für die jeweils am stärksten elongierten Partikel simuliert. Dazu wurden die gemittelten Längen der Hauptachsen aus Tabelle 7.1 verwendet. Die für die Partikel der Bestrahlungen mit Fluenzen von 10^{13} cm^{-2} simulierten Spektren sind in Abbildung 7.5.a für eine Polarisation entlang der langen Achsen dargestellt. Die kurzwelligen Resonanzen liegen ungefähr bei 450 nm, während die Positionen der langwelligen Resonanzen stärker schwanken. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der SPR-Positionen von der Energie und Fluenz der Ionen sind diese in Abbildung 7.5.b über dem elektronischen Energieverlust aufgetragen. Bei einer Bestrahlungsfluenz von 10^{13} cm^{-2} hängen die SPR-Positionen näherungsweise linear vom elektronischen Energieverlust ab: Die kurzwellige Resonanz verschiebt sich von ungefähr 467 bis 440 nm und die langwellige Resonanz von ungefähr 571 bis 764 nm. Die Bestrahlungen mit einer Fluenz von 10^{14} cm^{-2} ergeben hingegen nur eine geringe Abhängigkeit der SPR-Positionen vom elektronischen Energieverlust und die Positionen liegen ungefähr bei denen der Bestrahlung mit 185 MeV Goldionen bis zu einer Fluenz von 10^{13} cm^{-2} .

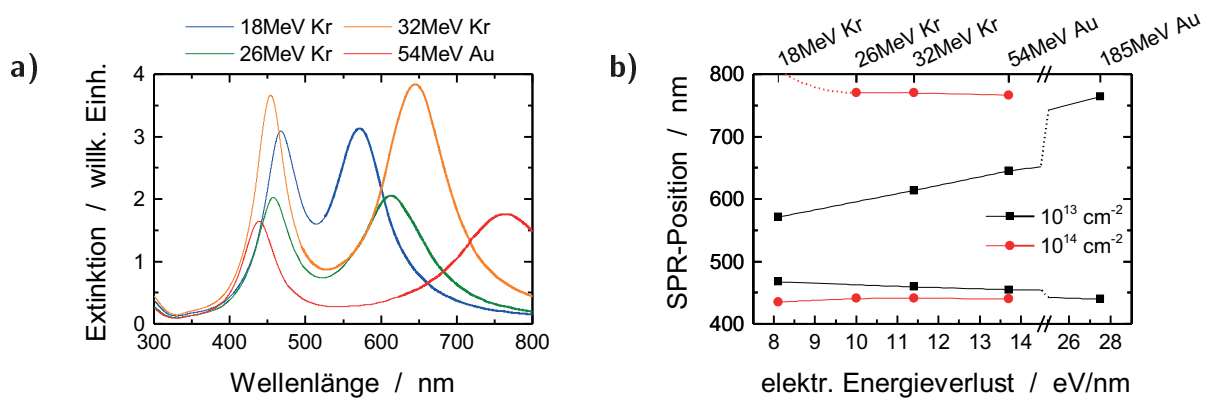


Abbildung 7.5: a) Simulierte Extinktionsspektren von Partikeln mit den Dimensionen aus Tabelle 7.1 (10^{13} cm^{-2}), wobei die Polarisation des betrachteten Lichts entlang der langen Achsen ausgerichtet war. b) Positionen der simulierten Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit vom elektronischen Energieverlust der jeweiligen Bestrahlungen, ebenfalls bei einer Polarisation des Lichts entlang der langen Achsen.

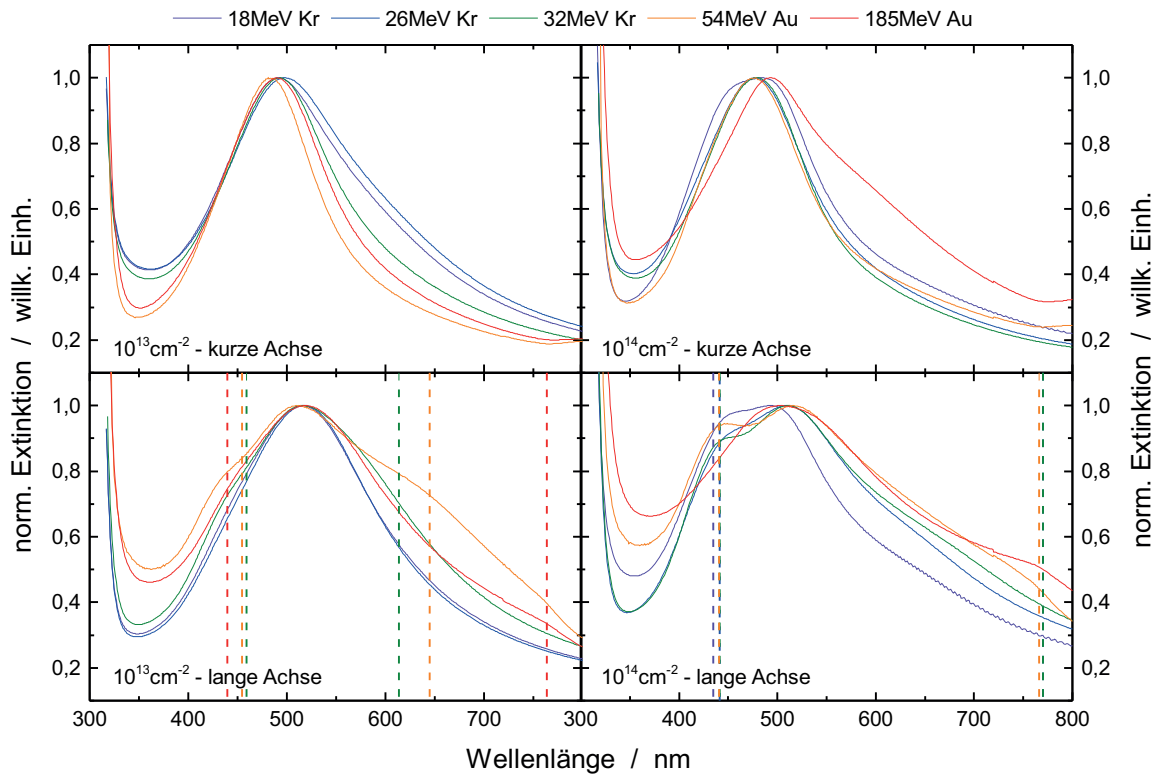


Abbildung 7.6: Die UV/Vis-Spektren aus den Abbildungen 7.2 und 7.3 mit Fluenzen von 10^{13} cm^{-2} (links) und 10^{14} cm^{-2} (rechts). Die Spektren wurden jeweils auf das Maximum der Plasmonenresonanz normiert und die gestrichelten Linien entsprechen den für die jeweiligen Bestrahlungen simulierten SPR-Positionen aus Abbildung 7.5.b.

Für den Vergleich der simulierten SPR-Positionen mit den gemessenen Plasmonenresonanzen sind in Abbildung 7.6 die Spektren der Proben mit Ionenfluenzen von 10^{13} und 10^{14} cm^{-2} normiert auf das jeweilige Maximum der Resonanz aufgetragen. Bei den Spektren mit Polarisationsen entlang der langen Achsen sind außerdem die simulierten SPR-Positionen aus Abbildung 7.5 dargestellt (gestrichelte Linien). Durch diese Auftragung sind die Beiträge der elongierten Nanopartikel am Gesamtspektrum zu erkennen: Bei der Polarisierung entlang der kurzen Achsen der Partikel (obere Reihe in Abb. 7.6) wird die Plasmonenresonanz bei steigendem elektronischem Energieverlust schmaler und bei der Polarisierung entlang der langen Achsen (untere Reihe in Abb. 7.6) bilden sich auf der kurz- und langwelligen Seite der Resonanz Schultern aus. Beides lässt sich mit den mit COMSOL simulierten Extinktionsspektren elongierter Partikel erklären (Abschnitt 3.9). Nur die Bestrahlung mit 185 MeV Goldionen weicht teilweise von dem ansonsten zu beobachtenden Trend ab, da bei dieser Bestrahlung relativ wenig Partikel elongiert werden und sich viele unregelmäßig geformte Partikel bilden (vgl. Abb. 7.1). Bei den Bestrahlungen mit Fluenzen von 10^{13} cm^{-2} und einer Polarisierung des Lichts entlang der langen Achsen nehmen die Intensitäten der kurz- und langwelligen Schultern bis zur Ionenenergie von 54 MeV zu. Dies liegt an dem steigenden elektronischen Energieverlust,

wodurch auch größere Nanopartikel aufschmelzen und somit elongiert werden können (vgl. Abb. 7.1 und Abschnitt 2.7). Insbesondere nach der Bestrahlung mit 54 MeV Goldionen sind die Schultern auf der kurz- und langwelligen Seite der Resonanz sehr intensiv und breit. Letzteres deutet auf eine große Varianz der Aspektverhältnisse der Partikel hin (siehe Abb. 3.9.a).

Die für die 10^{13} cm^{-2} -Bestrahlungen simulierten Positionen der kurzwelligen Resonanzen (gestrichelte Linien in Abb. 7.6) stimmen bis auf 10 nm mit den Schultern der Resonanzen überein. Auch die langwelligen Schultern lassen sich gut mit den simulierten SPR-Positionen erklären: Bei der Bestrahlung mit 32 MeV Krypton- und 185 MeV Goldionen stimmen die simulierten Positionen mit den gemessenen Schultern überein und bei der Bestrahlung mit 54 MeV Goldionen liegt die simulierte SPR-Position innerhalb der sehr breiten und intensiven Schulter. Die gute Übereinstimmung der für die am stärksten elongierten Nanopartikel simulierten Positionen der Plasmonenresonanzen mit den Lagen der beobachteten Schultern belegt, dass die elongierten Partikel die Ausbildung dieser Schultern bewirken und dass die verwendete Simulation auf Basis der Finite-Elemente-Methode eine geeignete Möglichkeit ist, die Plasmonenresonanzen elongierter Nanopartikel zu bestimmen.

Bei der Erhöhung der Ionenfluenz auf 10^{14} cm^{-2} kommt es bei einer Polarisierung des Lichts entlang der langen Achsen zu einer Zunahme der Intensitäten der kurz- und langwelligen Schultern gegenüber denen der 10^{13} cm^{-2} -Bestrahlung. Die simulierten SPR-Positionen der kurzwelligen Resonanzen (gestrichelte Linien in Abb. 7.6) stimmen auch bei dieser Fluenz bis auf wenige Nanometer mit den kurzwelligen Schultern in den gemessenen Spektren überein. Außerdem bildet sich eine sehr breite Schulter auf dem langwelligen Bereich der Resonanz, welche auf elongierte Nanopartikel mit verschiedenen Aspektverhältnissen zurückzuführen ist. Analog zur 10^{13} cm^{-2} -Bestrahlung weicht die mit der höchsten Ionenenergie (185 MeV Goldionen) wesentlich von den anderen ab. So ist zum Beispiel bei der Polarisierung entlang der kurzen Achse der Partikel eine sehr breite langwellige Schulter der Resonanz zu beobachten, welche aus der Existenz sehr großer und unregelmäßig geformter Partikel resultiert.

7.3 Zusammenfassende Diskussion

Die Bestrahlung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Silberpartikel mit hochenergetischen Ionen führte zu einer Änderung ihrer Morphologie und optischen Eigenschaften.

Durch die STEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Anteil an elongierten Nanopartikeln und ihre Aspektverhältnisse sowohl durch die Erhöhung der Fluenz als auch durch die Erhöhung des elektronischen Energieverlustes der Ionen vergrößert wird. Ausgenommen sind allerdings die jeweils höchsten Fluenzen sowie die Bestrahlungen mit der höchsten Ionenenergie. So bildeten sich z.B. bei Fluenzen von 10^{15} cm^{-2} viele sehr große, unregelmäßig

geformte Partikel. Diese entstehen bei der Koaleszenz kleinerer Partikel, falls der Energieverlust der eingeschossenen Ionen nicht mehr zum vollständigen Aufschmelzen dieser Partikel ausreicht. Damit bleibt die Form dieser Partikel bei der nachfolgenden Ionenbestrahlung nahezu unverändert. Außerdem wurden bei der höchsten Ionenenergie von 185 MeV nur wenige Nanopartikel elongiert, da bei dieser Bestrahlung die Temperatur vieler kleinerer Partikel ihren Siedepunkt überschreitet, wodurch diese instabil werden. Diese Abhängigkeit der Elongation von der Größe der Partikel stimmt gut mit dem von Rizza et al. [104] im Rahmen des Thermal-Spike-Modells simulierten Verlauf überein.

Bei der optischen Charakterisierung der Proben konnte eindeutig eine Anisotropie aufgrund der elongierten Nanopartikel beobachtet werden. So ergaben die UV/Vis-Messungen mit Licht, welches entlang der kurzen Achsen der Nanopartikel polarisiert war, eine relativ schmale und symmetrische Plasmonenresonanz, wohingegen eine um 90° gedrehte Polarisation eine sehr breite und asymmetrische Resonanz ergab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Extinktionsspektren elongierter Nanopartikel bei dieser Polarisation zwei Resonanzen aufweisen, welche sich mit den Plasmonenresonanzen der sphärischen Partikel überlagern. Der Beitrag der elongierten Partikel zum Gesamtspektrum ist somit an den Schultern der Resonanzen zu erkennen und nimmt bis auf die bereits erwähnten Ausnahmen mit steigenden Fluenzen und Ionenenergien zu.

Die Plasmonenresonanzen der am stärksten elongierten Nanopartikel der jeweiligen Proben wurden mit dem Simulationsprogramm COMSOL bestimmt. Die Positionen der simulierten Resonanzen stimmen mit den Positionen der in den Spektren beobachteten Schultern überein. Dies bestätigt, dass es durch die auf der Finite-Elemente-Methode basierende Simulation im Gegensatz zur Mie-Theorie möglich ist, die Extinktionsspektren elongierter Partikel zu bestimmen.

Eine genauere Charakterisierung der Eigenschaften von in Lithiumniobat eingebetteten elongierten Silbernanopartikeln wäre möglich gewesen, wenn eine monodisperse Größenverteilung der Partikel vorgelegen hätte. Dadurch wären die Partikel bei der Hochenergiebestrahlung vergleichbar elongiert worden und im resultierenden Extinktionsspektrum wäre nur die Plasmonenresonanz einer Art von Partikel zu beobachten gewesen. Dies ist allerdings nicht bei den mittels Ionenstrahlsynthese hergestellten Nanopartikeln möglich, da diese aufgrund des Implantationsprofils immer eine breite Größenverteilung aufweisen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der besonderen Eigenschaften von in Lithiumniobat eingebetteten metallischen Nanopartikeln kann dieses System zu einer Reihe von interessanten Anwendungen führen. Da die Lage der Plasmonenresonanz durch die Partikelgrößenverteilung, die Polarisierung des verwendeten Lichts und die Elongation der Nanopartikel beeinflusst werden kann, könnten neuartige optische Filter entwickelt werden. Außerdem sind metallische Nanopartikel für die Verstärkung der optisch nichtlinearen Eigenschaften von Lithiumniobat geeignet und könnten zu besseren optischen Bauelementen für die Frequenzverdopplung führen.

Die Herstellung von in Lithiumniobat eingebetteten Nanopartikeln kann durch die Ionenstrahl-synthese erfolgen, was im Rahmen dieser Arbeit für Silber- und Goldnanopartikel gezeigt werden konnte. Deren Größenverteilung hängt unter anderem von der Ionenfluenz und der Implantationstemperatur ab. So betrugen die Durchmesser der Silbernanopartikel nach der Raumtemperaturimplantation (10^{17} cm^{-2}) maximal 8 nm und nach der Implantation bei 400 °C maximal 15 nm. Neben der Größenverteilung der Partikel hat die Implantationstemperatur auch auf die Struktur der Matrix einen entscheidenden Einfluss. Diese wurde unter anderem mit RBS/C-Messungen untersucht, wobei es durch die Verwendung von 6 MeV He^{++} -Ionen gelang, die Niob- und Silbersignale bis in eine Tiefe von ungefähr 250 nm zu trennen. Dadurch wird eine genaue Bestimmung der Schädigung des Lithiumniobats ermöglicht. Während das bei Raumtemperatur bestrahlte Lithiumniobat vollständig amorphisiert wird, bleibt das Kristallgitter bei der 400 °C-Implantation intakt, weist allerdings viele Defekte und Verspannungen auf. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen spiegeln sich auch in den resultierenden optischen Eigenschaften der erzeugten Partikel wider: Die Silbernanopartikel in amorphem Lithiumniobat weisen eine von der Polarisierung des Lichts unabhängige Plasmonenresonanz auf, während es bei den Nanopartikeln der bei 400 °C implantierten Probe zu einer Verschiebung der Resonanz mit der Polarisierung kommt. Beides konnte auch bei den mit den jeweiligen Größenverteilungen simulierten Plasmonenresonanzen der in amorphem bzw. kristallinem Lithiumniobat eingebetteten Silbernanopartikel beobachtet werden. Die Kurzzeitausheilung der beiden Proben bis zu einer Ausheiltemperatur von 600 °C zeigte keine Änderung der Partikel-

größen. Dafür ergaben die Verschiebungen der Plasmonenresonanzen der bei Raumtemperatur implantierten Proben bis zu einer Ausheiltemperatur von 650 °C eine Rekristallisation des Lithiumniobats. Dies konnte aus dem Vergleich der SPR-Positionen mit den für verschiedene Schädigungen des Lithiumniobats simulierten Positionen geschlussfolgert werden. Ab einer Ausheiltemperatur von 700 °C konnte, unabhängig von der Implantationstemperatur, die Bildung von Lithiumtriniobat beobachtet werden, welche mit einem starken Partikelwachstum einhergeht. Folglich scheint die Diffusion von Silber in Lithiumtriniobat verstärkt zu sein. Die Langzeitausheilung der bei Raumtemperatur mit Silber implantierten Probe ergab, dass es bei 400 °C nur zu einer geringen Rekristallisation kommt und sich bei 500 und 600 °C Lithiumtriniobat bildet. Die Auswirkungen dieser Phasenumwandlung konnte auch in den Extinktionsspektren beobachtet werden, da die Positionen der Plasmonenresonanzen nicht mit Lithiumniobat in Einklang gebracht werden konnten. Eine weitere, sehr vielversprechende Ausheilmethode ist die Ausheilung in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff. Diese wurde bei 600 °C an einer bei Raumtemperatur mit Silber implantierten Probe durchgeführt. Es ergab sich eine weitgehende Wiederherstellung der Kristallstruktur des Lithiumniobats, wobei sich allerdings an der Probenoberfläche eine dünne Lithiumtriniobatschicht bildete. Damit bewirkt dieses Ausheilverfahren im Vergleich zur Kurz- und Langzeitausheilung die weitgehendste Wiederherstellung des kristallinen Lithiumniobats. Die Positionen der Plasmonenresonanzen nach dieser Ausheilung stimmen allerdings nicht exakt mit den für kristallines Lithiumniobat zu erwartenden überein. Dies kann durch die Eindiffusion von Protonen und der damit einhergehenden Bildung von $(\text{Li}_{1-x}\text{H}_x)\text{NbO}_3$ erklärt werden.

Die Implantation von Gold ($2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei Raumtemperatur führt nicht zur Bildung von Goldnanopartikeln, was auf die gegenüber der Silberimplantation geringere verwendete Fluenz zurückzuführen ist. Allerdings kommt es bei der 400 °C-Implantation aufgrund der höheren Mobilität der Goldatome zur Bildung von Partikeln mit Durchmessern von bis zu 8 nm. Bei der Ausheilung der mit Gold implantierten Proben zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Implantationstemperatur: Aufgrund der höheren Schädigung während der Raumtemperaturimplantation kommt es bei den verschiedenen Ausheilverfahren zur Bildung von Hohlräumen und der Umwandlung zu Lithiumtriniobat. Beides kann größtenteils durch die Erhöhung der Implantationstemperatur verhindert werden. Die beobachteten Plasmonenresonanzen sind um ungefähr 50 nm rotverschoben zu denen der Silbernanoartikel, obwohl die simulierten Resonanzen eine Rotverschiebung von ungefähr 100 nm aufwiesen. Diese Abweichung könnte aus dem Einbau von Gold in das LiNbO_3 -Gitter und der damit verbundenen Änderung der Brechungsindizes resultieren, welche nicht in der Simulation berücksichtigt werden. Bei der 1000°C-Ausheilung der bei 400 °C implantierten Probe kommt es zu einer vollständigen Rekristallisation des Lithiumniobats. Dieses Ausheilverfahren, zusammen mit der Ausheilung in feuchtem Sauerstoff, eignet sich damit besonders für die Wiederherstellung der LiNbO_3 -Kristallstruktur und ermöglicht das bisher noch nicht gezeigte Einbetten von metallischen Nanopartikeln in *kristallinem* Lithiumniobat.

Durch die Bestrahlung der eingebetteten Silberpartikel mit hochenergetischen Ionen konnte erstmals die Elongation von Nanopartikeln in Lithiumniobat gezeigt werden. Es ergibt sich sowohl für höhere Fluenzen als auch für höhere elektronische Energieverluste eine Zunahme der Elongation der Nanopartikel. Dabei gibt es zwei Ausnahmen: Zum Einen die höchsten verwendeten Fluenzen (ungefähr 10^{15} cm^{-2}), bei denen sich viele große und unregelmäßig geformte Partikel bildeten und zum Anderen die höchste Ionenenergie (185 MeV Gold), bei der nur wenige Partikel elongiert wurden. Letzteres resultiert aus dem hohen elektronischen Energieverlust, durch den hauptsächlich größere Partikel elongiert werden. Obwohl die Oberflächenschichten, in denen sich die Nanopartikel befinden, durch die Bestrahlungen amorphisiert wurden, konnte anschließend eine optische Anisotropie der Proben beobachtet werden. Diese resultiert daher eindeutig aus den elongierten Partikeln, welche entlang der Einfallrichtung der Ionen ausgerichtet sind. Je nach Polarisation des verwendeten Lichts wird entweder nur die transversale oder sowohl die transversale als auch die longitudinale Plasmonenmode beobachtet. Da immer nur ein Teil der Nanopartikel durch die Bestrahlungen elongiert wird, sind die beiden Moden als kurz- bzw. langwellige Schultern des Maximums im Extinktionsspektrum zu erkennen. Die Positionen dieser Schultern stimmten mit den mittels der Finite-Elemente-Methode simulierten Plasmonenmoden der jeweiligen Partikel überein. Dies zeigt, dass es mit dieser Simulation möglich ist, die Extinktionsspektren elongierter Nanopartikel zu bestimmen. Das ist insbesondere für die gezielte Verschiebung der Plasmonenresonanz wichtig, da durch die Simulation die benötigten Aspektverhältnisse ermittelt werden können.

Für eine größere Kontrolle über die Positionen der Plasmonenresonanzen sind identisch elongierte Nanopartikel nötig. Dies setzt allerdings monodisperse Nanopartikel voraus, welche nicht mittels der Ionenstrahlsynthese hergestellt werden können. Ein alternatives Herstellungsverfahren wäre das Aufbringen von chemisch synthetisierten, nahezu monodispersen Nanopartikeln auf die Lithiumniobatoberfläche und das anschließende Abscheiden einer zusätzlichen Lithiumniobatschicht. Diese wäre amorph, was aufgrund der Schädigung durch die Hochenergiebestrahlung allerdings nicht von Bedeutung ist. Die Wiederherstellung der Kristallstruktur des Lithiumniobats nach der Hochenergiebestrahlung könnte beispielsweise durch die Ausheilung in feuchtem Sauerstoff erreicht werden. Die in dieser Arbeit gezeigte Abhängigkeit der Stärke der Elongation von der Partikelgröße und der Ionenfluenz und -energie kann als Grundlage für die Bestimmung der geeigneten Bestrahlungsparameter der monodispersen Partikel dienen.

Außerdem ist eine Optimierung der in dieser Arbeit vorgestellten Ausheilverfahren sehr vielversprechend. Es kann zum Beispiel die Temperatur der Ausheilung in feuchtem Sauerstoff optimiert werden. Bei diesem Verfahren ist außerdem eine weitere Verbesserung der Kristallqualität bei der Erhöhung der Implantationstemperatur auf 400°C zu erwarten. Eine weitere Methode für die Charakterisierung der Bildung von Lithiumtriniobat stellt die Nukleare Reaktionsanalyse (*Nuclear Reaction Analysis* - NRA) dar. Damit ist es möglich, das Konzentrati-

onsprofil von Lithium an der Probenoberfläche zu bestimmen [79]. Da es bei der Umwandlung von Lithiumniobat in Lithiumtriniobat zu einem Verlust von Lithium kommt, kann mit diesem Verfahren die Dicke der Lithiumtriniobatschicht bestimmt werden.

Ebenfalls von Bedeutung ist die Auswirkung der Silber- und Goldnanopartikel auf die optisch nichtlinearen Eigenschaften des Lithiumniobats. Diese ließen sich zum Beispiel durch die Messung des frequenzverdoppelten Signals einer solchen Probe untersuchen. Außerdem könnte der Einfluss der Nanopartikel auf die Stärke des optischen Kerr-Effekts von Lithiumniobat mit der Z-Scan-Methode bestimmt werden.

Eine weitere interessante Anwendung stellen Wellenleiter aus Lithiumniobat dar, in denen Silbernanopartikel eingebettet sind. Dies ermöglicht die Verwendung metallischer Nanopartikel in integrierten optischen Bauelementen. Eine Möglichkeit für diese Art der Strukturierung von Lithiumniobat ist die Verwendung des ionenstrahlverstärkten Ätzens (*Ion Beam Enhanced Etching* - IBEE). Da dieses Verfahren auf unterschiedlichen Ätzraten von kristallinem und amorphem Lithiumniobat beruht, müssen die dafür verwendeten Proben eine hohe Kristallinität aufweisen. Damit sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ausheilverfahren auch für diese Anwendung von großer Bedeutung. Eine Alternative zu klassischen Wellenleitern wäre die Verwendung von photonischen Kristallen. Diese könnten ebenfalls mit dem ionenstrahlverstärkten Ätzen in Lithiumniobat realisiert werden und ermöglichen sowohl die sehr exakte Leitung von Licht als auch dessen Fokussierung. Die Kombination mit metallischen Nanopartikeln würde dabei neue Möglichkeiten zur Manipulation des Lichts ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. N. R. Rao, S. R. C. Vivekchand, K. Biswas, und A. Govindaraj. Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Transactions*, (34):3728–3749, 2007. doi: 10.1039/b708342d.
- [2] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, und C. M. Lieber. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, 293(5533): 1289–1292, August 2001. doi: 10.1126/science.1062711.
- [3] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, und C. L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*, 84 (18):3654–3656, Mai 2004. doi: 10.1063/1.1738932.
- [4] J. D. Prades, F. Hernandez-Ramirez, R. Jimenez-Diaz, M. Manzanares, T. Andreu, A. Ciera, A. Romano-Rodriguez, und J. R. Morante. The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires. *Nanotechnology*, 19(46): 465501, November 2008. doi: 10.1088/0957-4484/19/46/465501.
- [5] A. P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271 (5251):933–937, Februar 1996. doi: 10.1126/science.271.5251.933.
- [6] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, und A. P. Alivisatos. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, 281(5385):2013–2016, September 1998. doi: 10.1126/science.281.5385.2013.
- [7] J. T. Hu, T. W. Odom, und C. M. Lieber. Chemistry and Physics in one Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 32(5):435–445, Mai 1999. doi: 10.1021/ar9700365.
- [8] H. Iwai. Roadmap for 22 nm and beyond. *Microelectronic Engineering*, 86(7-9):1520–1528, Juli 2009. doi: 10.1016/j.mee.2009.03.129.
- [9] E. Ozbay. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science*, 311(5758):189–193, Januar 2006. doi: 10.1126/science.1114849.
- [10] S. A. Maier. Plasmonics: The Promise of Highly Integrated Optical Devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 12(6):1671–1677, November 2006. doi: 10.1109/JSTQE.2006.884086.

- [11] Abdul Al-Azzawi. *Fiber Optics: Principles and Practices*. Electrical engineering. CRC Press, 2006.
- [12] P. K. Tien. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. *Reviews of Modern Physics*, 49(2):361–420, 1977. doi: 10.1103/RevModPhys.49.361.
- [13] L. Razzari, D. Duchesne, M. Ferrera, R. Morandotti, S. Chu, B. E. Little, und D. J. Moss. CMOS-compatible integrated optical hyper-parametric oscillator. *Nature Photonics*, 4(1):41–45, Januar 2010. doi: 10.1038/NPHOTON.2009.236.
- [14] W. S. Cai, J. S. White, und M. L. Brongersma. Compact, High-Speed and Power-Efficient Electrooptic Plasmonic Modulators. *Nano Letters*, 9(12):4403–4411, Dezember 2009. doi: 10.1021/nl902701b.
- [15] M. Dragoman und D. Dragoman. Plasmonics: Applications to nanoscale terahertz and optical devices. *Progress In Quantum Electronics*, 32(1):1–41, 2008. doi: 10.1016/j.pquantelec.2007.11.001.
- [16] E. A. Coronado, E. R. Encina, und F. D. Stefani. Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale*, 3(10):4042–4059, 2011. doi: 10.1039/c1nr10788g.
- [17] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, und A. A. G. Requicha. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Materials*, 2(4):229–232, April 2003. doi: 10.1038/nmat852.
- [18] V. M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics*, 1(1):41–48, Januar 2007. doi: 10.1038/nphoton.2006.49.
- [19] D. R. Smith, J. B. Pendry, und M. C. K. Wiltshire. Metamaterials and negative refractive index. *Science*, 305(5685):788–792, August 2004. doi: 10.1126/science.1096796.
- [20] J. B. Pendry. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Physical Review Letters*, 85(18):3966–3969, Oktober 2000. doi: 10.1103/PhysRevLett.85.3966.
- [21] V. M. Shalaev, W. S. Cai, U. K. Chettiar, H. K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, und A. V. Kildishev. Negative index of refraction in optical metamaterials. *Optics Letters*, 30(24):3356–3358, Dezember 2005. doi: 10.1364/OL.30.003356.
- [22] H. J. Lezec, J. A. Dionne, und H. A. Atwater. Negative refraction at visible frequencies. *Science*, 316(5823):430–432, April 2007. doi: 10.1126/science.1139266.
- [23] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, und S. Linden. Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths. *Optics Letters*, 31(12):1800–1802, Juni 2006. doi: 10.1364/OL.31.001800.

- [24] M. Kauranen und A. V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11):737–748, November 2012. doi: 10.1038/NPHOTON.2012.244.
- [25] P. Genevet, J. P. Tetienne, E. Gatzogiannis, R. Blanchard, M. A. Kats, M. O. Scully, und F. Capasso. Large Enhancement of Nonlinear Optical Phenomena by Plasmonic Nanocavity Gratings. *Nano Letters*, 10(12):4880–4883, Dezember 2010. doi: 10.1021/nl102747v.
- [26] S. Bin Hasan, C. Rockstuhl, T. Pertsch, und F. Lederer. Second-order nonlinear frequency conversion processes in plasmonic slot waveguides. *Journal of the Optical Society of America B*, 29(7):1606–1611, Juli 2012. doi: 10.1364/JOSAB.29.001606.
- [27] J. Richter, A. Steinbrück, T. Pertsch, A. Tünnermann, und R. Grange. Plasmonic Core-Shell Nanowires for Enhanced Second-Harmonic Generation. *Plasmonics*, 8(1):115–120, März 2013. doi: 10.1007/s11468-012-9429-2.
- [28] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, und P. G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(37):13794–13803, September 2007. doi: 10.1021/jp0687908.
- [29] Y. Takeda, O. A. Plaksin, H. Wang, K. Kono, K. Kono, N. Umeda, und N. Kishimoto. Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles Fabricated by Negative Ion Implantation and Grid Structure toward Plasmonic Applications. *Optical Review*, 13(4):231–234, Juli 2006. doi: 10.1007/s10043-006-0231-2.
- [30] T. Tsuzuki und P. G. McCormick. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 39(16-17):5143–5146, August 2004. doi: 10.1023/B:JMSC.0000039199.56155.f9.
- [31] C. L. Haynes und R. P. Van Duyne. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(24):5599–5611, Juni 2001. doi: 10.1021/jp010657m.
- [32] M. C. Daniel und D. Astruc. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, Januar 2004. doi: 10.1021/cr030698+.
- [33] F. E. Kruis, H. Fissan, und A. Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - A review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6):511–535, Juni 1998. doi: 10.1016/S0021-8502(97)10032-5.
- [34] H. Bernas. *Materials Science with Ion Beams*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [35] X. H. Xiao, F. Ren, X. D. Zhou, T. C. Peng, W. Wu, X. N. Peng, X. F. Yu, und C. Z. Jiang. Surface plasmon-enhanced light emission using silver nanoparticles embedded in ZnO. *Applied Physics Letters*, 97(7):071909, August 2010. doi: 10.1063/1.3480417.

- [36] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, und T. Watanabe. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5):1676–1680, Februar 2008. doi: 10.1021/ja076503n.
- [37] R. H. Magruder, L. Yang, R. F. Haglund, C. W. White, L. Yang, R. Dorsinville, und R. R. Alfano. Optical properties of gold nanocluster composites formed by deep ion implantation in silica. *Applied Physics Letters*, 62(15):1730–1732, April 1993. doi: 10.1063/1.109588.
- [38] R. F. Haglund, L. Yang, R. H. Magruder, J. E. Wittig, K. Becker, und R. A. Zuhr. Picosecond nonlinear optical-response of a Cu-silica nanocluster composite. *Optics Letters*, 18(5):373–375, März 1993. doi: 10.1364/OL.18.000373.
- [39] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, F. Gonella, und R. F. Haglund. Metal nanocluster formation by ion implantation in silicate glasses: Nonlinear optical applications. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 5(2):285–330, April 1996. doi: 10.1142/S0218863596000209.
- [40] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, und M. Satou. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. *Journal of Applied Physics*, 75(6):3075–3080, März 1994. doi: 10.1063/1.356156.
- [41] G. W. Arnold, G. DeMarchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, M. Catalano, F. Garrido, und R. F. Haglund. Formation of nonlinear optical waveguides by using ion-exchange and implantation techniques. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 116(1-4):507–510, August 1996. doi: 10.1016/0168-583X(96)80096-6.
- [42] P. Chakraborty. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials. *Journal of Materials Science*, 33(9):2235–2249, Mai 1998. doi: 10.1023/A:1004306501659.
- [43] J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, L. Rodriguez-Fernandez, J. M. Hernandez, und A. Crespo-Sosa. Relationship between the Ag depth profiles and nanoparticle formation in Ag-implanted silica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(45):10207–10219, November 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/45/308.
- [44] M. Rahmani, L. H. Abuhassan, P. D. Townsend, I. H. Wilson, und G. L. Destefani. Silver Colloid Formation in Ag⁺ Implanted LiNbO₃. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 32(1-4):56–60, Mai 1988. doi: 10.1016/0168-583X(88)90180-2.
- [45] S. S. Sarkisov, E. Williams, M. Curley, D. Ila, P. Venkateswarlu, D. B. Poker, und D. K. Hensley. Third order optical nonlinearity of colloidal metal nanoclusters formed by MeV ion implantation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 141(1-4):294–298, Mai 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00017-2.

- [46] A. Kling, J. C. Soares, und M. F. da Silva. Platinum implanted lithium niobate - annealing behavior and dopant redistribution. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 141(1-4):436–440, Mai 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00175-X.
- [47] E. K. Williams, D. Ila, A. Darwish, D. B. Poker, S. S. Sarkisov, M. J. Curley, J. C. Wang, V. L. Svetchnikov, und H. W. Zandbergen. Characterization of silver colloids formed in LiNbO_3 by Ag and O implantation at room and elevated temperatures. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 148(1-4):1074–1078, Januar 1999. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00758-7.
- [48] Y. Takeda, C. G. Lee, und N. Kishimoto. Nonlinear optical properties of Cu nanoparticle composites fabricated by 60 keV negative ion implantation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 191:422–427, Mai 2002. doi: 10.1016/S0168-583X(02)00585-2.
- [49] G. O. Amolo, J. D. Comins, S. R. Naidoo, S. H. Connell, M. J. Witcomb, und T. E. Derry. Effects of Ag^+ and Au^{3+} ion implantation of lithium niobate. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 250:233–237, September 2006. doi: 10.1016/j.nimb.2006.04.117.
- [50] T. Fujita, K. Ijima, N. Mitsui, K. Mochiduki, A. Y. J. Ho, und Y. Saito. Microstructures and Optical Properties of LiNbO_3 Sequentially Implanted with Ag and Cu Ions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9):7224–7229, September 2008. doi: 10.1143/JJAP.47.7224.
- [51] H. Ogiso, S. Nakano, und M. Nakada. Dielectric function and the crystal structure of MeV ion implanted LiNbO_3 . *Surface & Coatings Technology*, 206(5):837–840, November 2011. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.131.
- [52] F. Chen. Photonic guiding structures in lithium niobate crystals produced by energetic ion beams. *Journal of Applied Physics*, 106(8):081101, Oktober 2009. doi: 10.1063/1.3216517.
- [53] M. Lawrence. Lithium niobate integrated optics. *Reports On Progress In Physics*, 56(3):363–429, März 1993. doi: 10.1088/0034-4885/56/3/001.
- [54] E. K. Williams, D. Ila, S. Sarkisov, M. Curley, J. C. Cochrane, D. B. Poker, D. K. Hensley, und C. Borel. Study of the effects of MeV Ag and Au implantation on the optical properties of LiNbO_3 . *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 141(1-4):268–273, Mai 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00150-5.
- [55] A. Kling, J. C. Soares, und M. F. da Silva. Optical and structural properties of chromium implanted lithium niobate - cluster formation and substitutional incorporation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 148(1-4):1044–1048, Januar 1999. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00783-6.

- [56] T. Kokkinakis und K. Alexopoulos. Observation of Radiative Decay of Surface Plasmons in Small Silver Particles. *Physical Review Letters*, 28(25):1632–1634, 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.28.1632.
- [57] K. Takahiro, A. Kunimatsu, S. Nagata, S. Yamaguchi, S. Yamamoto, Y. Aoki, und H. Naramoto. Crystal structure and optical absorption of Au implanted MgO, SrTiO₃ and LiNbO₃ crystals. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 152(2-3):314–318, Mai 1999. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00114-7.
- [58] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Roman-Velazquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodriguez-Fernandez, J. A. Seman, und C. Noguez. Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation. *Physical Review B*, 74(24):245425, Dezember 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.245425.
- [59] Michael Quinten. *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and beyond*. Wiley-VCH, 2011.
- [60] H. Amekura, M. L. Sele, N. Ishikawa, und N. Okubo. Thermal stability of embedded metal nanoparticles elongated by swift heavy ion irradiation: Zn nanoparticles in a molten state but preserving elongated shapes. *Nanotechnology*, 23(9):095704, März 2012. doi: 10.1088/0957-4484/23/9/095704.
- [61] S. Klaumünzer. Modification of nanostructures by high-energy ion beams. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 244(1):1–7, März 2006. doi: 10.1016/j.nimb.2005.11.006.
- [62] C. D’Orleans, J. P. Stoquert, C. Estournes, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, und M. Richard-Plouet. Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions. *Physical Review B*, 67(22):220101, Juni 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.220101.
- [63] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, und A. Weidinger. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 216:1–8, Februar 2004. doi: 10.1016/j.nimb.2003.11.013.
- [64] R. Giulian, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, D. J. Cookson, und M. C. Ridgway. Shape transformation of Pt nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation. *Physical Review B*, 78(12):125413, September 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.125413.
- [65] R. S. Weis und T. K. Gaylord. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. *Applied Physics A*, 37(4):191–203, 1985. doi: 10.1007/BF00614817.
- [66] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken, und A. P. Grande. Solid-solution range of LiNbO₃. *Journal of Crystal Growth*, 22(3):230–232, 1974. doi: 10.1016/0022-0248(74)90099-2.

- [67] K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, und T. K. Hayashi. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system. *Journal of Crystal Growth*, 116(3-4):327–332, Februar 1992. doi: 10.1016/0022-0248(92)90640-5.
- [68] Tatyana Volk und Manfred Wöhlecke. *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*. Springer, 2008.
- [69] S. C. Abrahams und P. Marsh. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate. *Acta Crystallographica Section B*, 42:61–68, Februar 1986. doi: 10.1107/S0108768186098567.
- [70] Shanghai East Electronic Materials Co. Lithium niobate. URL http://tupian.baike.com/a2_53_96_14300001066597130976961101816_jpg.html. [Stand 30.06.2014].
- [71] M. N. Armenise, C. Canali, M. De Sario, A. Carnera, P. Mazzoldi, und G. Celotti. Characterization of TiO_2 , LiNb_3O_8 , and $(\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})\text{O}_2$ compound growth observed during $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ optical waveguide fabrication. *Journal of Applied Physics*, 54(11):6223–6231, 1983. doi: 10.1063/1.331939.
- [72] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, und J. L. Bernstein. Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-ray Diffraction Study At 24°C . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6-7):997–1012, 1966. doi: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
- [73] M. Lundberg. The Crystal Structure of LiNb_3O_8 . *Acta Chemica Scandinavica*, 25(9):3337–3346, 1971. doi: 10.3891/acta.chem.scand.25-3337.
- [74] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande, und F. Mo. Crystal-growth and Properties of LiNb_3O_8 . *Journal of Crystal Growth*, 18(2):179–184, 1973. doi: 10.1016/0022-0248(73)90197-8.
- [75] Z. L. Jian, X. Lu, Z. Fang, Y. S. Hu, J. Zhou, W. Chen, und L. Q. Chen. LiNb_3O_8 as a novel anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 13(10):1127–1130, Oktober 2011. doi: 10.1016/j.elecom.2011.07.018.
- [76] H. Akazawa und M. Shimada. Mechanism for LiNb_3O_8 phase formation during thermal annealing of crystalline and amorphous LiNbO_3 thin films. *Journal of Materials Research*, 22(6):1726–1736, Juni 2007. doi: 10.1557/JMR.2007.0208.
- [77] R. J. Esdaile. Comment on "Characterization of TiO_2 , LiNb_3O_8 , and $(\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})\text{O}_2$ compound growth observed during $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ optical waveguide fabrication". *Journal of Applied Physics*, 58(2):1070–1071, 1985. doi: 10.1063/1.336220.
- [78] M. De Sario, M. N. Armenise, C. Canali, A. Carnera, P. Mazzoldi, und G. Celotti. TiO_2 , LiNb_3O_8 , and $(\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_2$ compound kinetics during $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ waveguide fabrication in the presence of water vapors. *Journal of Applied Physics*, 57(5):1482–1488, 1985. doi: 10.1063/1.334459.

- [79] L. Rebouta, M. F. Dasilva, J. C. Soares, J. A. SanzgarciaA, E. Dieguez, und F. Agullo-Lopez. Amorphization and recrystallization of Hf-implanted LiNbO₃. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 65(1-4):256–259, März 1992. doi: 10.1016/0168-583X(92)95044-R.
- [80] M. A. McCoy, S. A. Dregia, und W. E. Lee. Crystallography of surface nucleation and epitaxial growth of lithium triniobate on congruent lithium niobate. *Journal of Materials Research*, 9(8):2029–2039, August 1994. doi: 10.1557/JMR.1994.2029.
- [81] E. Born, J. Hornsteiner, T. Metzger, und E. Riha. Diffusion of Niobium in Congruent Lithium Niobate. *Physica Status Solidi A*, 177(2):393–400, Februar 2000. doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177:2<393.
- [82] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [83] D. Ila, E. K. Williams, S. Sarkisov, C. C. Smith, D. B. Poker, und D. K. Hensley. Formation of metallic nanoclusters in silica by ion implantation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 141(1-4):289–293, Mai 1998. doi: 10.1016/S0168-583X(98)00072-X.
- [84] W. Steinmann. Optical Plasma Resonances in Solids. *Physica Status Solidi B*, 28(2):437–462, 1968. doi: 10.1002/pssb.19680280202.
- [85] E. Hutter und J. H. Fendler. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Materials*, 16(19):1685–1706, Oktober 2004. doi: 10.1002/adma.200400271.
- [86] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 25:377–445, 1908. doi: 10.1002/andp.19083300302.
- [87] C.F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 2004.
- [88] U. Kreibig und L. Genzel. Optical-absorption of small metallic particles. *Surface Science*, 156(JUN):678–700, 1985. doi: 10.1016/0039-6028(85)90239-0.
- [89] P. B. Johnson und R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [90] Wolfram Hergert und Thomas Wriedt. *The Mie Theory: Basics and Applications*. Number 169 in Springer Series in Optical Sciences. Springer, 2002.
- [91] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Courier Dover Publications, 2012.
- [92] E. R. Encina und E. A. Coronado. Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(9):3918–3923, März 2010. doi: 10.1021/jp912096v.
- [93] Y. L. Xu und R. T. Wang. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: Theoretical and experimental study of the amplitude scattering matrix. *Physical Review E*, 58(3):3931–3948, September 1998. doi: 10.1103/PhysRevE.58.3931.

- [94] K. H. Heinig, T. Muller, B. Schmidt, M. Strobel, und W. Moller. Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures. *Applied Physics A*, 77(1):17–25, Juni 2003. doi: 10.1007/s00339-002-2061-9.
- [95] P. W. Voorhees. The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1-2): 231–252, 1985. doi: 10.1007/BF01017860.
- [96] A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, R. Hull, und J. M. Vandenberg. Mesotaxy - synthesis of buried single-crystal silicide layers by implantation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 39(1-4):253–258, März 1989. doi: 10.1016/0168-583X(89)90782-9.
- [97] M. Bianconi, G. G. Bentini, M. Chiarini, P. De Nicola, G. B. Montanari, A. Nubile, und S. Sugliani. Defect engineering and micromachining of Lithium Niobate by ion implantation. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 267(17):2839–2845, September 2009. doi: 10.1016/j.nimb.2009.06.105.
- [98] R. Giulian, L. L. Araujo, P. Kluth, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, A. P. Byrne, und M. C. Ridgway. Swift heavy ion irradiation of Pt nanocrystals: I. shape transformation and dissolution. *Journal of Physics D*, 44(15):155401, April 2011. doi: 10.1088/0022-3727/44/15/155401.
- [99] H. Amekura, N. Ishikawa, N. Okubo, M. C. Ridgway, R. Giulian, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, C. Buchal, S. Mantl, und N. Kishimoto. Zn nanoparticles irradiated with swift heavy ions at low fluences: Optically-detected shape elongation induced by nonoverlapping ion tracks. *Physical Review B*, 83(20):205401, Mai 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.205401.
- [100] L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn, B. Johannessen, A. P. Byrne, und M. C. Ridgway. Structural properties of embedded Ge nanoparticles modified by swift heavy-ion irradiation. *Physical Review B*, 85(23):235417, Juni 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.235417.
- [101] G. Rizza, F. Attouchi, P. E. Coulon, S. Perruchas, T. Gacoin, I. Monnet, und L. Largeau. Rayleigh-like instability in the ion-shaping of Au-Ag alloy nanoparticles embedded within a silica matrix. *Nanotechnology*, 22(17):175305, April 2011. doi: 10.1088/0957-4484/22/17/175305.
- [102] E. A. Dawi, G. Rizza, M. P. Mink, A. M. Vredenberg, und F. H. P. M. Habraken. Ion beam shaping of Au nanoparticles in silica: Particle size and concentration dependence. *Journal of Applied Physics*, 105(7):074305, April 2009. doi: 10.1063/1.3103267.
- [103] R. Giulian, P. Kluth, D. J. Sprouster, L. L. Araujo, A. Byrne, und M. C. Ridgway. Swift heavy ion irradiation of Pt nanocrystals embedded in SiO₂. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 266(12-13):3158–3161, Juni 2008. doi: 10.1016/j.nimb.2008.03.176.

- [104] G. Rizza, P. E. Coulon, V. Khomenkov, C. Dufour, I. Monnet, M. Toulemonde, S. Peruchas, T. Gacoin, D. Mailly, X. Lafosse, C. Ulysse, und E. A. Dawi. Rational description of the ion-beam shaping mechanism. *Physical Review B*, 86(3):035450, Juli 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.035450.
- [105] K. Awazu, X. M. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki, und T. Komatsubara. Elongation of gold nanoparticles in silica glass by irradiation with swift heavy ions. *Physical Review B*, 78(5):054102, August 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.054102.
- [106] G. H. Vineyard. Thermal spikes and activated processes. *Radiation Effects and Defects In Solids*, 29(4):245–248, 1976. doi: 10.1080/00337577608233050.
- [107] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, und M. Toulemonde. Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism. *Physical Review B*, 49(18):12457–12463, Mai 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.12457.
- [108] Thomas J. Bruno und Paris D.N. Svoronos. *CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis*. CRC Press, 2010.
- [109] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84 edition, 2003.
- [110] C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, und M. Toulemonde. Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions. *Journal of Physics D*, 45(6):065302, Februar 2012. doi: 10.1088/0022-3727/45/6/065302.
- [111] M. Toulemonde, W. J. Weber, G. S. Li, V. Shutthanandan, P. Kluth, T. F. Yang, Y. G. Wang, und Y. W. Zhang. Synergy of nuclear and electronic energy losses in ion-irradiation processes: The case of vitreous silicon dioxide. *Physical Review B*, 83(5):054106, Februar 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.054106.
- [112] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, und M. Toulemonde. The S_e sensitivity of metals under swift-heavy-ion irradiation: a transient thermal process. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(34):6733–6750, August 1994. doi: 10.1088/0953-8984/6/34/006.
- [113] Jura Rensberg. Ionenstrahlsynthese von Silbernanoclustern in Lithiumniobat. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2012.
- [114] V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, H. K. Yuan, W. S. Cai, und V. M. Shalaev. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Optics Express*, 16(2):1186–1195, Januar 2008. doi: 10.1364/OE.16.001186.
- [115] J. W. Mitchell und R. G. Goodrich. Fermi velocities in silver: Surface Landau-level resonances. *Physical Review B*, 32(8):4969–4976, 1985. doi: 10.1103/PhysRevB.32.4969.

- [116] M. M. Wind, P. A. Bobbert, J. Vlieger, und D. Bedeaux. The polarizability of a truncated sphere on a substrate II. *Physica A*, 143(1-2):164–182, Mai 1987. doi: 10.1016/0378-4371(87)90061-6.
- [117] K. K. Wong. *Properties of Lithium Niobate*, volume 28 of *Emis Datareviews Series*. Institution of Engineering and Technology, 2002.
- [118] J. J. Yin, F. Lu, X. B. Ming, Y. J. Ma, und M. B. Huang. Theoretical modeling of refractive index in ion implanted LiNbO₃ waveguides. *Journal of Applied Physics*, 108(3):033105, August 2010. doi: 10.1063/1.3467529.
- [119] B. Andreas, K. Peithmann, K. Buse, und K. Maier. Modification of the refractive index of lithium niobate crystals by transmission of high-energy $^4\text{He}^{2+}$ and D^+ particles. *Applied Physics Letters*, 84(19):3813–3815, Mai 2004. doi: 10.1063/1.1741031.
- [120] G. H. Hewig, K. Jain, F. O. Sequeda, R. Tom, und P. W. Wang. R.F. Sputtering of LiNbO₃ Thin Films. *Thin Solid Films*, 88(1):67–74, 1982. doi: 10.1016/0040-6090(82)90351-0.
- [121] M. A. Mahmoud und M. A. El-Sayed. Different Plasmon Sensing Behavior of Silver and Gold Nanorods. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(9):1541–1545, Mai 2013. doi: 10.1021/jz4005015.
- [122] S. Asano und G. Yamamoto. Light Scattering by a Spheroidal Particle. *Applied Optics*, 14(1):29–49, 1975. doi: 10.1364/AO.14.000029.
- [123] T Onaka. Light scattering by spheroidal grains. *Annals of the Tokyo Astronomical Observatory*, 18:1–54, 1980.
- [124] COMSOL AB. COMSOL Multiphysics. URL <http://www.comsol.eu/>.
- [125] S Bin Hasan. *Waveguide approach to plasmonic antennas*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Juni 2014.
- [126] David V. Hutton. *Fundamentals of Finite Element Analysis*. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. McGraw-Hill Education, 2004.
- [127] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, und J. P. Biersack. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 268(11-12):1818–1823, Juni 2010. doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [128] W. Möller, W. Eckstein, und J. P. Biersack. TRIDYN - Binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids. *Computer Physics Communications*, 51(3):355–368, November 1988. doi: 10.1016/0010-4655(88)90148-8.
- [129] F. Caccavale, F. Segato, I. Mansour, J. M. Almeida, und A. P. Leite. Secondary ion mass spectrometry study of erbium diffusion in lithium niobate crystals. *Journal of Materials Research*, 13(6):1672–1678, Juni 1998. doi: 10.1557/JMR.1998.0231.

- [130] J. L. Jackel, C. E. Rice, und J. J. Veselka. Composition Control in Proton-Exchanged LiNbO₃. *Electronics Letters*, 19(10):387–388, 1983. doi: 10.1049/el:19830268.
- [131] R. M. Langford. Focused Ion Beams Techniques for Nanomaterials Characterization. *Microscopy Research and Technique*, 69(7):538–549, Juli 2006. doi: 10.1002/jemt.20324.
- [132] J.R. Tesmer und M.A. Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society, 1995.
- [133] Gerhard Götz und Konrad Gärtner. *High Energy Ion Beam Analysis of Solids*. Akademie-Verlag, 1988.
- [134] K. Gärtner. Modified master equation approach of axial dechanneling in perfect compound crystals. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 227(4): 522–530, Januar 2005. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.087.
- [135] A. Meftah, J. M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, und M. Toulemonde. Experimental determination of track cross-section in Gd₃Ga₅O₁₂ and comparison to the inelastic thermal spike model applied to several materials. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 237(3-4):563–574, August 2005. doi: 10.1016/j.nimb.2005.02.025.
- [136] B. Canut, S. M. M. Ramos, R. Brenier, P. Thevenard, J. L. Loubet, und M. Toulemonde. Surface modifications of LiNbO₃ single crystals induced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 107(1-4):194–198, Februar 1996. doi: 10.1016/0168-583X(95)00812-8.
- [137] A. Rivera, A. Mendez, G. Garcia, J. Olivares, J. M. Cabrera, und F. Agullo-Lopez. Ion-beam damage and non-radiative exciton decay in LiNbO₃. *Journal of Luminescence*, 128 (5-6):703–707, Mai 2008. doi: 10.1016/j.jlumin.2007.12.039.
- [138] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, und M. Toulemonde. Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect. *Physical Review B*, 48(2):920–925, Juli 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.920.
- [139] S. Milz, J. Rensberg, C. Ronning, und W. Wesch. Correlation between damage evolution, cluster formation and optical properties of silver implanted lithium niobate. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 286:67–71, September 2012. doi: 10.1016/j.nimb.2011.11.026.
- [140] S. Wolf, J. Rensberg, H. Stöcker, B. Abendroth, W. Wesch, und C. Ronning. Utilizing dynamic annealing during ion implantation: synthesis of silver nanoparticles in crystalline lithium niobate. *Nanotechnology*, 25(13):135611, April 2014. doi: 10.1088/0957-4484/25/13/135611.

- [141] N. P. Barradas, C. Jaynes, und R. P. Webb. Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data. *Applied Physics Letters*, 71(2):291–293, Juli 1997. doi: 10.1063/1.119524.
- [142] S. Jetschke, H. Karge, und K. Hehl. Anisotropic Effects in N^+ -Implanted $LiNbO_3$. *Physica Status Solidi A*, 77(1):207–214, 1983. doi: 10.1002/pssa.2210770125.
- [143] G. Götz und H. Karge. Ion implantation into $LiNbO_3$. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research*, 209(MAY):1079–1088, 1983. doi: 10.1016/0167-5087(83)90923-7.
- [144] R.C. Paule und J. Mandel. *Standard Reference Materials: Analysis of Interlaboratory Measurements on the Vapor Pressures of Cadmium and Silver*. National Bureau of Standards, 1971.
- [145] G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, und W.A. Jesser. Small Particle Melting of Pure Metals. *Thin Solid Films*, 144(2):297–308, November 1986. doi: 10.1016/0040-6090(86)90422-0.
- [146] T. Castro, R. Reifemberger, E. Choi, und R. P. Andres. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Physical Review B*, 42(13):8548–8556, November 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.42.8548.
- [147] CrystalMaker. SingleCrystal 2. URL <http://www.crystallmaker.com/singlecrystal/index.html>.
- [148] M. A. McCoy, S. A. Dregia, und W. E. Lee. Evolution of phases and microstructure in optical waveguides of lithium niobate. *Journal of Materials Research*, 9(8):2040–2050, August 1994. doi: 10.1557/JMR.1994.2040.
- [149] E. Cottancin, G. Celep, J. Lerme, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, und M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size: comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4-5):514–523, September 2006. doi: 10.1007/s00214-006-0089-1.
- [150] Felix Felgenträger. Nanostrukturierung von ionenimplantiertem Lithiumniobat. Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2013.
- [151] S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, W. Frank, und W. Gustin. Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon. *Physical Review B*, 45(15):8355–8358, April 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.8355.
- [152] L. Calcagno, S. U. Campisano, und S. Coffa. Gold diffusion in chemical vapor deposited amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 66(4):1874–1876, August 1989. doi: 10.1063/1.344491.
- [153] L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström, und P. A. Psaras. Crystallization of amorphous silicon during thinfilm gold reaction. *Journal of Applied Physics*, 62(9):3647–3655, November 1987. doi: 10.1063/1.339244.

- [154] T. J. Konno und R. Sinclair. Metal-contact-induced Crystallization of Semiconductors. *Materials Science and Engineering A*, 179:426–432, Mai 1994. doi: 10.1016/0921-5093(94)90240-2.
- [155] J. D. Comins, G. O. Amolo, T. E. Derry, S. H. Connell, R. M. Erasmus, und M. J. Witcomb. Ion beam induced defects in solids studied by optical techniques. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 267(16):2690–2697, August 2009. doi: 10.1016/j.nimb.2009.05.074.
- [156] E. A. Dawi, A. M. Vredenberg, G. Rizza, und M. Toulemonde. Ion-induced elongation of gold nanoparticles in silica by irradiation with Ag and Cu swift heavy ions: track radius and energy loss threshold. *Nanotechnology*, 22(21):215607, Mai 2011. doi: 10.1088/0957-4484/22/21/215607.
- [157] E. A. Dawi, A. Klimmer, G. Rizza, und P. Ziemann. Ion beam shaping of Au nanoparticles prepared by micellar technique. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 268(5):481–484, März 2010. doi: 10.1016/j.nimb.2009.11.016.

Liste der Publikationen

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

Correlation between damage evolution, cluster formation and optical properties of silver implanted lithium niobate

S. Milz, J. Rensberg, C. Ronning und W. Wesch

NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS B **286**, 67-71 (2012)

Utilizing dynamic annealing during ion implantation: synthesis of silver nanoparticles in crystalline lithium niobate

S. Wolf, J. Rensberg, H. Stöcker, B. Abendroth, W. Wesch und C. Ronning

NANOTECHNOLOGY **25**, 135611 (2014)

Sonstige Publikationen

Extension of the cubic boron nitride thin film growth phase diagram

S. Weidner, S. Geburt, **S. Milz**, J. Ye, S. Ulrich, C. Ronning

DIAMOND AND RELATED MATERIALS **22**, 88-91 (2012)

Damage formation in SiC ion implanted at 625 K

E. Wendler, P. Schöppe, T. Bierschenk, **S. Milz**, W. Wesch, N.G. van der Berg, E. Friedland und J.B. Malherbe

NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS B **286**, 93-96 (2012)

Controlled synthesis of ultrathin ZnO nanowires using micellar gold nanoparticles as catalyst templates

H. Yin, Q. Wang, S. Geburt, **S. Milz**, B. Ruttens, G. Degutis, J. D'Haen, L. Shan, S. Punniyakoti, M. D'Olieslaeger, P. Wagner, C. Ronning und H.G. Boyen

NANOSCALE **5**, 7046-7053 (2013)

Swift heavy ion irradiation of crystalline CdTe

T. Steinbach, T. Bierschenk, **S. Milz**, M.C. Ridgway und W. Wesch

JOURNAL OF PHYSICS D **47**, 065301 (2014)

Structural properties of zinc oxide deposited using atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition

I. Zunke, **S. Wolf**, A. Heft, A. Schimanski, B. Grünler, C. Ronning und P. Seidel

THIN SOLID FILMS **565**, 45-53 (2014)

Thesen zur Dissertation

- Die Raumtemperaturimplantation von 380 keV Silberionen in Lithiumniobat bis zu einer Fluenz von 10^{17} cm^{-2} führt zur Bildung von bis zu 8 nm großen Silbernanopartikeln und zur vollständigen Amorphisierung des Lithiumniobats innerhalb einer ungefähr 250 nm dicken Oberflächenschicht.
- Eine Erhöhung der Implantationstemperatur auf 400 °C resultiert in einer Vergrößerung der Nanopartikel auf bis zu 18 nm und in einer Verringerung der in Lithiumniobat erzeugten Defekte, wodurch die LiNbO_3 -Kristallstruktur erhalten bleibt.
- In Lithiumniobat eingebettete Silbernanopartikel führen zur Ausbildung einer Plasmonenresonanz im Wellenlängenbereich von ungefähr 500 bis 600 nm, wobei die genaue Lage der Resonanz aufgrund der Doppelbrechung des Lithiumniobats von der Polarisation des verwendeten Lichts abhängt.
- Die Positionen der Plasmonenresonanzen der Silbernanopartikel stimmen mit denen einer auf der Mie-Theorie basierenden Rechnung überein.
- Bei der sukzessiven thermischen Kurzzeitausheilung kommt es zwischen 700 und 800 °C ausgehend von der Probenoberfläche zur Umwandlung von Lithiumniobat in Lithiumtriniobat. Dieses bildet sich auch bei der thermischen Langzeitausheilung bei 500 und 600 °C.
- Bei der Ausheilung von mit Silber implantiertem Lithiumniobat bei 600 °C in einer Atmosphäre aus feuchtem Sauerstoff kommt es zu einer Rekristallisation des Lithiumniobats und der Bildung einer dünnen Lithiumtriniobatschicht an der Oberfläche.
- Bei der Raumtemperaturimplantation von Goldionen (640 keV, $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) in Lithiumniobat bilden sich keine Nanopartikel, wohingegen eine Implantationstemperatur von 400 °C zur Bildung von bis zu 8 nm großen Goldnanopartikeln führt.
- Wird mit Gold implantiertes Lithiumniobat bei 1000 °C ausgeheilt, kommt es zu einer vollständigen Rekristallisation des Lithiumniobats. Außerdem wandelt sich eventuell existierendes Lithiumtriniobat in Lithiumniobat zurück.
- Die Bestrahlung der in Lithiumniobat eingebetteten Silbernanopartikel mit hochenergetischen Ionen führt in Abhängigkeit von der Energie und Fluenz der Ionen zu einer Elongation der Partikel entlang der Ionenrichtung.
- Durch elongierte und ausgerichtete Partikel kommt es zu einer optischen Anisotropie, was auf die Bildung einer transversalen und einer longitudinalen Plasmonenmode zurückzuführen ist.
- Die Plasmonenresonanzen elongierter Nanopartikel können mit einer auf der Finite-Elemente-Methode basierenden Simulation reproduziert werden.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Steffen Wolf
	geb. Milz
Geburtsdatum	17.08.1984
Geburtsort	Salzwedel

Bildungsweg

1991-1995	Maxim-Gorki-Grundschule Salzwedel
1995-1996	Albert-Schweizer-Gymnasium Salzwedel
1996-2004	Jahn-Gymnasium Salzwedel
2004	Abitur
2004-2010	Physikstudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2010	Abschluss als Diplom-Physiker
2010-2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit dem Ziel der Promotion

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Die Ionenstrahlsynthese der Silbernanopartikel erfolgte in Zusammenarbeit mit Jura Rensberg, Felix Feix sowie Gerald Lenk und Patrick Hoffmann und die der Goldnanopartikel zusammen mit Felix Feix und Ulrich Barth.
- Jura Rensberg und Ulrich Barth halfen bei den RBS/C-Untersuchungen.
- Die optische Charakterisierung der mit Silber implantierten Proben erfolgte zusammen mit Jura Rensberg und die der mit Gold implantierten Proben mit Felix Feix. Beide halfen außerdem bei den Ausheilexperimenten.
- Das Programm für die Berechnung der Plasmonenresonanzen im Rahmen der Mie-Theorie wurde von Jura Rensberg entwickelt und die COMSOL-Simulationen wurden von Shakeeb Bin Hasan durchgeführt.
- Hartmut Stöcker und Barbara Abendroth führten die XRD-Messungen an der TU Bergakademie Freiberg durch.
- Die Bestrahlung mit hochenergetischen Kryptonionen wurde in den iThemba LABS von Andreas Johannes, Rainer Thomae und Retief Neveling durchgeführt.
- Jura Rensberg, Thomas Bierschenk, Matias Rodriguez und Boshra Afra führten die Hochenergiebestrahlung mit Goldionen an der Australian National University durch.
- Im Übrigen waren jeweils die Koautoren der angeführten Veröffentlichungen (siehe Anhang) an der Interpretation der Ergebnisse beteiligt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 06.11.2014

(Steffen Wolf)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, welche mich in den vergangenen Jahren auf dem Weg meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Zunächst gilt mein Dank natürlich meinen Betreuern Carsten Ronning und Werner Wesch. Beide haben sich stets Zeit genommen, um Ergebnisse zu diskutieren oder weitere Experimente planen. Außerdem habe ich von ihnen genügend Freiraum erhalten, um eigene Ideen zu entwickeln und diese umzusetzen. Besonders schätze ich an ihnen, dass sie neben der wissenschaftlichen Arbeit auch viel Wert auf eine lockere und entspannte Atmosphäre in ihren Arbeitsgruppen legen. So konnte auch immer mal bei einem heißen Glühwein oder einer kalten Margherita über Themen abseits der Wissenschaft gesprochen werden.

Bei Carsten Ronning bedanke ich mich insbesondere dafür, dass er mir den Besuch der MRS-Tagungen in Boston ermöglicht hat. Die Vorträge und Diskussionen auf diesen Konferenzen waren eine Bereicherung für meine Arbeit. Aber auch die Zeit außerhalb des Konferenzcenters hat zusammen mit Jana Sommerfeld, Sebastian Geburt und Carsten und Stephanie Ronning sehr viel Spaß gemacht - sei es das Joggen am Charles River morgens um 6 oder das Burgeressen in der Cheesecake Factory. Außerdem war der anschließende Kurztrip mit Jana und Sebastian nach New York ein ganz besonderes Erlebnis.

Eine spannende Erfahrung waren zudem die Forschungsaufenthalte in Südafrika. Dabei konnte ich nicht nur mein Wissen über Beschleuniger erweitern, sondern mit Carsten, Stephanie und Sebastian auch das Land (und die Weine) genießen. Dabei möchte ich insbesondere Krish Baruth-Ram für seine wirklich großzügige Gastfreundschaft danken. Darüber hinaus gilt mein Dank natürlich auch Hilary Masenda für seine nette Gesellschaft und die Unterstützung bei meinen Experimenten.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Bürokollegen Martin Gnauck, Christoph Heisler und Davide Cammi für die tolle Atmosphäre in unserem Büro - man konnte stets effektiv arbeiten oder sich auch mal auf andere Gedanken bringen lassen. Auch bei meinen anderen Kollegen aus dem Roten Haus möchte ich mich herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit bedanken: Christian Borschel, Jana Sommerfeld, Sebastian Geburt, Raphael Niepelt, Jura Rensberg, Henry Holland-Moritz, Robert Röder, Andreas "AJ" Johannes, Felix Feix, Stefan Noack, Yaser Haj-Hmeidi, Emanuel Schmidt, Philipp Schöppe, Sven Schönherr, Christian Kraft, Christian Müller, Michael Kozlik, Tobias Steinbach, Claudia Schnohr, Udo Reislöhner und Elke Wendler. Wir haben nicht nur zusammen gearbeitet, sondern auch bei diversen nichtphysikalischen Aktivitäten sehr viel Spaß gehabt. Dazu zählten unter Anderem das gelegentliche Grillen in der Mittagspause, Weihnachtsfeiern und Wandertage, Filmabende, gemeinsames Joggen, Eierkuchen frühstücken, Stickstoffeis machen oder abends einfach mal in die Wagnergasse gehen.

Besonderer Dank gilt zudem all jenen, welche mir in den letzten Jahre bei den Experimenten und den Auswertungen der Daten geholfen haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle vor allem Jura Rensberg und Felix Feix, welche ich in ihrer Zeit als Diplomand bzw. Masterand betreuen durfte. Es war wirklich eine Freude mit ihnen zusammenzuarbeiten und beide waren eine große Unterstützung. Gern denke ich an die vielen mit ihnen durchlebten 'Nachtschichten' an den Beschleunigern zurück - mit bestellten Pizzen und vielen guten und schlechten Filmen haben wir es uns dabei gemütlich gemacht. Jura Rensberg danke ich außerdem für die Proben, welche er für mich bei seinem Aufenthalt in Canberra mit Gold bestrahlt hat. Gleiches gilt für Andreas Johannes, der in den iThemba Labs bei Kapstadt ebenfalls Proben für meine Arbeit bestrahlt hat. Für die Benutzung des TEMs und die Hilfe bei der Bedienung möchte ich Prof. Rettenmayr und Jürgen Hempel vom OSIM der Uni Jena danken. Hartmut Stöcker und Barbara Abendroth von der TU Bergakademie Freiberg haben sehr kurzfristig XRD-Messungen für mich durchgeführt und bei der Auswertung geholfen - für beides möchte ich mich bei ihnen bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank Martin Fruhnert und Shakeeb Bin Hasan vom Institut für Festkörpertheorie und -optik für die Unterstützung bei den Mie-Rechnungen und den Simulationen elongierter Partikel.

Überdies gebührt mein Dank den Mitarbeitern des Roten Hauses, ohne die es zum Beispiel keine Ionenstrahlen, Druckluft, PCs, Software, Schutzbrillen oder Reisekostenrückerstattungen geben würde: Gerald Lenk, Ulrich Barth, Patrick Hoffmann Frank Jehn, Carmen Voigt, Anja Mittelstädt, Uta Bornkessel und Marie Boxhammer.

Schließlich möchte ich mich auch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken - insbesondere bei meiner Frau Franzi, da ich ohne ihre Hilfe wahrscheinlich nie fertig geworden wäre. Ein extra Dankeschön gilt meiner Schwiegermutter für die 'Oma-Tage', an denen sie während meiner Elternzeit unseren Sohn betreut hat. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir das Physikstudium ermöglicht haben und mich auch in der Zeit der Promotion immer unterstützt haben.

...und fast hätte ich die fleißigen Korrekturleser vergessen - vielen Dank auch an Euch!